ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 DÉCEMBRE 1902,

PRÉSIDENCE DE M. BOUQUET DE LA GRYE.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique** adresse une ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. *Deslandres* pour remplir, dans la Section d'Astronomie, la place laissée vacante par le décès de M. *Faye*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Deslandres** prend place parmi ses Confrères.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du Mont Pelé à la Martinique*. Note de M. **Henri Moissan**.

« M. Lacroix ayant eu l'obligeance de nous remettre des échantillons de gaz des fumerolles du Mont Pelé, nous en avons fait une analyse aussi complète que possible.

» Ces gaz avaient été recueillis avec beaucoup de soin dans une fumerolle de la rivière Blanche après la terrible éruption du 8 mai 1902 et avant l'éruption du 30 août de la même année. Cette fumerolle laissait échapper d'abondantes émanations à température élevée. M. Lacroix nous a rapporté que des fragments de plomb placés à l'entrée de cette fumerolle fondaient avec rapidité, tandis que le zinc restait à l'état solide. Nous pouvons donc évaluer à environ 400° la température de cette fumerolle à son

point d'émergence dans l'air. Le gaz était recueilli grâce à une aspiration déterminée par un écoulement d'eau, et au moyen d'un tube de porcelaine qui plongeait au milieu de la fumerolle. Les gaz étaient noyés dans une grande quantité de vapeur d'eau, et, sur les bords de l'ouverture de la fumerolle qui s'était produite au milieu d'un conglomérat, se trouvaient en abondance du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

» Lorsque les flacons ont été remplis, on les a fermés rapidement au moyen d'un bouchon de verre très bien rodé enduit de cire blanche, procédé commode indiqué par M. Berthelot pour la conservation des gaz. M. Lacroix avait eu soin de couler de la cire liquide dans l'espace annulaire du goulot et de recouvrir le tout d'un mastic fondu qui en se solidifiant devenait très résistant.

» Les flacons ont été ouverts sur la cuve à mercure avec facilité et se sont remplis à moitié ou au tiers par suite de la diminution de pression provenant de la condensation d'un grand excès de vapeur d'eau. Les quatre échantillons d'un litre que nous avons étudiés se sont conduits de même, et, par suite de cette forte diminution de pression, nous pouvons être à peu près certains de la bonne fermeture de ces flacons.

» L'analyse qualitative de ces gaz nous a démontré qu'ils renfermaient de la vapeur d'eau, des traces de vapeur de soufre, une très petite quantité d'acide chlorhydrique, des gaz absorbables par la potasse sans hydrogène sulfuré et formés surtout d'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon et enfin des gaz combustibles ne contenant pas d'acétylène, mais riches en oxyde de carbone, en hydrogène et en méthane.

» Les quatre échantillons de gaz nous ont fourni les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	4.
Gaz absorbable par KOH...	16,80	13,58	16,42	15,38
Oxygène..................	11,60	11,11	12,14	13,67
Azote et argon............	59,20	64,10	60,53	55,65
Gaz combustibles..........	11,60	11,00	10,64	15,30

» Ces quatre échantillons renferment des gaz combustibles en quantité assez notable. Si l'on fait une étude plus approfondie de ce mélange, après l'avoir traité par la potasse pour absorber l'acide carbonique, puis par le phosphore à froid pour absorber l'oxygène, il est facile de démontrer, au moyen d'une goutte de sous-chlorure de cuivre ammoniacal, qu'il ne contient pas trace d'acétylène. M. Fouqué a déjà mentionné que, dans les éruptions des volcans de Santorin, les gaz dégagés ne renfermaient pas d'acétylène.

» Ces gaz ne contiennent pas non plus de carbures éthyléniques, car, traités par le brome avec précaution, au moyen du procédé de M. Berthelot, le volume n'a pas diminué. Il en a été de même en présence de l'acide sulfurique concentré. Enfin, la quantité d'acide carbonique fournie par la combustion dans l'eudiomètre en présence d'oxygène était, par exemple, dans une de nos analyses, de 0,2 et l'oxygène brûlé 0,8, ce qui nous indique que le méthane était accompagné d'hydrogène.

» Ces gaz combustibles renferment aussi de l'oxyde de carbone, dont nous avons démontré nettement la présence grâce à l'action exercée par ce composé sur l'hémoglobine.

» Une solution étendue de sang, agitée en effet avec un échantillon de gaz, a donné des bandes caractéristiques et n'a pas fourni la bande de Stockes par l'addition d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque. L'oxyde de carbone a été dosé au moyen du sous-chlorure de cuivre en solution chlorhydrique après séparation des gaz absorbables par la potasse et après séparation de l'oxygène.

» Nous avons rencontré dans cet échantillon de gaz une quantité d'argon de $0^{cm^3},71$ pour 100 et, après la séparation de cet argon, qui ne renfermait pas d'hydrogène, d'après son analyse eudiométrique, nous en avons fait un tube de Plucker, qui nous a donné le spectre caractéristique de ce corps simple. Cette teneur, élevée par rapport à la quantité d'oxygène ou d'azote qui se trouve dans ce gaz, éloigne complètement l'idée d'une absorption accidentelle d'air au moment de la prise d'échantillon. Ce résidu gazeux ne nous a pas fourni le spectre de l'hélium.

» D'après ces analyses nous pouvons établir, de la façon suivante, la composition de l'échantillon de gaz n° 4 :

Eau	gaz saturé
Acide chlorhydrique	traces
Vapeur de soufre	traces
Hydrogène sulfuré	néant
Acide carbonique	15,38
Oxygène	13,67
Azote	54,94
Argon	0,71
Acétylène	néant
Éthylène	néant
Oxyde de carbone	1,60
Méthane	5,46
Hydrogène	8,12

» En résumé, les émanations gazeuses recueillies dans les fumerolles du volcan du Mont Pelé renferment, à côté des gaz que l'on a mentionnés déjà dans d'autres éruptions volcaniques ([1]), une quantité notable de gaz combustibles, hydrogène, oxyde de carbone et méthane, et de plus une certaine quantité d'argon. La teneur élevée de ces gaz en oxyde de carbone les rend très toxiques. Il n'est que trop certain que cet oxyde de carbone a dû faire un grand nombre de victimes lorsque les éruptions gazeuses du Mont Pelé ont été entraînées à la surface du sol. »

MÉCANIQUE. — *Sur la stabilité de l'équilibre et les variables sans inertie.* Note de M. **P. Duhem**.

« Dans une précédente Communication ([2]) nous nous sommes proposé de démontrer, dans une certaine mesure, la réciproque du théorème de Lejeune-Dirichlet sur la stabilité de l'équilibre, en admettant que le système étudié soit affecté de viscosité. Mais notre démonstration suppose une restriction implicite : nous avons admis que l'expression de la force vive contenait les dérivées par rapport au temps de toutes les variables qui déterminent l'état du système et qui figurent dans l'énergie utilisable.

» Il en est sûrement ainsi dans la Mécanique classique, où toute variable sert à fixer la figure ou la position de quelqu'une des masses qui composent le système. Mais il n'en est plus de même dans le domaine de la Mécanique générale fondée sur la Thermodynamique; ici, la définition d'une variable qui sert à fixer l'état du système peut fort bien être indépendante de la position et de la configuration du système; alors, la dérivée par rapport au temps de cette variable ne figure pas dans l'expression de la force vive, et il en est de même de la variable; on a affaire à une *variable sans inertie;* l'action d'inertie relative à cette variable est identiquement nulle.

» Par exemple, dans une foule de questions de Mécanique chimique, on étudie les changements de densité et de composition des divers éléments de volume qui composent le système en faisant complètement abstraction de la position de ces divers éléments, soit dans l'espace, soit

---

([1]) Fouqué, *Santorin et ses éruptions.* Masson. Paris, 1879.

([2]) *Sur les conditions nécessaires pour la stabilité de l'équilibre d'un système visqueux* (*Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 939, séance du 1er décembre 1902).

les uns par rapport aux autres; toutes les variables qui définissent le système sont alors des variables sans inertie.

» Si une variable sans inertie était en même temps sans viscosité, celle des équations d'équilibre qui correspond à cette variable serait à chaque instant vérifiée, ce qui permettrait d'éliminer cette variable des équations du mouvement; ce cas peut donc être omis; dans ce qui va suivre, nous supposerons que *toute variable sans inertie est affectée de viscosité*.

» L'exemple, tiré de la Mécanique chimique, que nous avons mentionné tout à l'heure conduirait à étudier le *mouvement d'un système défini par des variables qui sont toutes sans inertie et affectées de viscosité;* ce problème est ce que nous nommerons le *cas de la Mécanique chimique*. On peut définir un problème plus général, qui réunit le cas de la Mécanique chimique et le *cas de la Mécanique classique;* dans ce dernier problème, *l'état du système est défini par des variables à inertie dénuées de viscosité et par des variables sans inertie douées de viscosité;* en outre, *l'énergie utilisable est la somme d'une fonction des premières variables et d'une fonction des secondes*.

» L'étude du mouvement d'un tel système se scinde en deux autres : les variations dans le temps des variables à inertie dépendent d'équations différentielles du second ordre qui sont celles de la Dynamique classique; les variations des variables sans inertie dépendent d'équations du premier ordre; pour ce qui va suivre, il n'est pas utile de faire cette scission.

» La force vive est une forme définie positive des vitesses relatives aux variables à inertie; la fonction dissipative est une forme définie positive des vitesses relatives aux variables sans inertie.

» On peut choisir les variables à inertie $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_m$ et les variables sans inertie $\eta_1, \eta_2, \ldots, \eta_n$ de telle sorte :

» 1° Que l'état d'équilibre corresponde à $\xi_1 = 0, \ldots, \xi_m = 9, \eta_1 = 0, \ldots, \eta_n = 0$;

» 2° Que l'on ait [1], en cet état, $\Omega = 0$;

» 3° Que l'on ait

$$\Theta = \xi_1'^2 + \ldots + \xi_m'^2 + \ldots, \qquad F = \eta_1'^2 + \ldots + \eta_n'^2 + \ldots,$$
$$\Omega = S_1 \xi_1^2 + \ldots + S_m \xi_m^2 + \sigma_1 \eta_1^2 + \ldots + \sigma_n \eta_n^2 + \ldots.$$

» Les équations du mouvement sont alors, pour les variables ξ, de la

(1) Nous conservons les notations de notre Note *Sur les conditions nécessaires pour la stabilité de l'équilibre des systèmes visqueux.*

forme

$$S_p\xi_p + \xi''_p = 0 + \ldots, \tag{1}$$

et, pour les variables η, de la forme

$$2\sigma_q\eta_q + \eta'_q = 0 + \ldots. \tag{2}$$

» Cela posé, je dis que, *pour peu qu'un seul des coefficients* $S_1, \ldots, S_m$, $\sigma_1, \ldots, \sigma_n$ *soit négatif, l'équilibre est instable.*

» Considérons l'expression

$$V = \sum_p (\xi'^2_p - S_p\xi^2_p) - \sum_q \sigma_q\eta^2_q, \tag{3}$$

la première $\sum$ s'étendant à tous les indices p pour lesquels S_p est négatif, la seconde à tous les indices q pour lesquels σ_q est négatif. Nous aurons

$$\frac{dV}{dt} = 2\sum_p (\xi''_p - S_p\xi_p)\xi'_p - 2\sum_q \sigma_q\eta_q\eta'_q,$$

ou bien, en vertu de (1) et (2),

$$\frac{dV}{dt} = -4\sum_p S_p\xi_p\xi'_p + 4\sum_q \sigma^2_q\eta^2_q + \ldots. \tag{4}$$

Nous aurons ensuite

$$\frac{d^2V}{dt^2} = -4\sum_p S_p(\xi'^2_p + \xi_p\xi''_p) + 8\sum_q \sigma^2_q\eta_q\eta'_q + \ldots,$$

ou bien, selon (1) et (2),

$$\frac{d^2V}{dt^2} = 4\sum_p (S^2_p\xi^2_p - S_p\xi'^2_p) - 16\sum_q \sigma^3_q\eta^2_q + \ldots. \tag{5}$$

» La partie explicitement écrite de $\frac{d^2V}{dt^2}$ est essentiellement positive; la démonstration du théorème énoncé s'achève comme en notre précédente Note.

» Ce théorème renferme comme cas particulier la proposition de M. Liapounoff et de M. Hadamard, dont la démonstration est ainsi rendue très simple.

» On pourrait chercher par la méthode classique des petits mouvements

les conditions nécessaires pour qu'un système visqueux soit en équilibre stable ; cette méthode, d'ailleurs illégitime en principe, redonnerait précisément les résultats énoncés dans cette Note et dans la précédente. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Expériences sur la durée du pouvoir germinatif des graines conservées dans le vide.* Note de M. ÉMILE LAURENT.

« Divers auteurs, M. Muntz ([1]), MM. Van Tieghem et Bonnier ([2]), M. V. Jodin ([3]) et M. L. Maquenne ([4]) ont étudié la durée du pouvoir germinatif des graines conservées en vases clos ou dans le vide. Ces deux derniers auteurs, après M. Muntz, ont insisté avec raison sur la faible production d'anhydride carbonique par les graines suffisamment desséchées et sur la conservation de la vie chez les semences ainsi traitées.

» L'eau contenue dans les graines est-elle le seul facteur qui agisse sur leur vitalité? Ne convient-il pas d'attribuer, ce qui a été pressenti depuis longtemps, un rôle actif à l'oxygène?

» Les expériences dont je présente aujourd'hui les résultats ont été entreprises en septembre 1894 dans le but de répondre à cette dernière question. Elles portaient sur vingt-sept espèces et variétés appartenant à des familles diverses et dont les graines furent introduites dans des ampoules de verre, à l'intérieur desquelles on fit le vide avec soin au moyen de la trompe à mercure.

» Voici les espèces soumises à ces essais avec l'indication de l'année de la récolte des semences :

» Froment (*Triticum vulgare*), 1894. Seigle (*Secale cereale*), 1894. Orge à six rangs (*Hordeum hexastichon*), 1894. Avoine (*Avena sativa*), 1894. Maïs (*Zea Mais*), 1893. Poireau (*Allium Ampeloprasum* var. *Porrum*), 1892. Betterave à sucre (*Beta vulgaris*), 1894. Sarrasin argenté (*Fagopyrum esculentum*), 1893. Épinard (*Spinacia oleracea*), 1893. Spergule (*Spergula arvensis*), 1893. Pavot (*Papaver somniferum*), 1894. Cameline (*Camelina sativa*), 1893. Colza (*Brassica Napus* var. *oleifera*), 1894. Moutarde noire (*Brassica nigra*), 1893. Moutarde blanche (*Sinapis alba*), 1893. Cresson alénois (*Lepidium sativum*), 1893. Navet de

---

([1]) *Comptes rendus,* t. XCII, 1881, p. 97 et 137.

([2]) *Bull. de la Soc. botanique de France,* 1882.

([3]) *Comptes rendus,* t. CXXII, 1896, p. 1349, et t. CXXIX, 1899, p. 893.

([4]) *Annales agronomiques,* t. XXVI, 1900, p. 321, et *Comptes rendus,* t. CXXXIV, 1902, p. 1243.

Berlin (*Brassica campestris* var. *napifera*), 1893. Chou-rave blanc (*Brassica oleracea* var.), 1891. Chou de Milan (*Brassica oleracea* var.), 1893. Haricot princesse (*Phaseolus vulgaris*), 1893. Haricot nain d'Étampes (*Phaseolus vulgaris*)? Trèfle blanc (*Trifolium repens*), 1893. Lupin blanc (*Lupinus albus*), 1893. Cumin (*Cuminum cyminum*), 1894. Cerfeuil cultivé (*Anthriscus Cerefolium*). Mâche (*Valerianella olitoria*), 1892, 1893 et 1894. Concombre (*Cucumis sativus*), 1893.

» De chaque espèce de graines, un échantillon est gardé dans un tube à essai bouché avec un tampon de coton peu serré. Tous les tubes témoins sont conservés dans une boîte dont le fond est percé de trous pour permettre le dégagement d'anhydride carbonique émis par les graines.

» Ces tubes et les ampoules contenant les semences dans le vide sont conservés côte à côte à l'obscurité.

» Des essais de germination des graines des deux séries ont été faits en mars 1897, après 2 ans et demi, en septembre 1899, après 5 ans, et enfin, en janvier 1902, après 7 ans et 4 mois.

» En voici les résultats généraux :

» Au mois de mars 1897, les graines des espèces suivantes ont mieux germé après conservation dans le vide qu'à l'air : Poireau, Épinard, Colza, Chou-rave, Chou de Milan, Moutarde blanche, Moutarde noire, Lupin, Trèfle, Cumin, Cerfeuil, Mâche et Courge.

» La germination a été semblable dans les deux catégories, pour ces espèces : Cresson alénois, Navet, Spergule, Pavot et Haricot.

» Au contraire, les graines des espèces ci-dessous germaient mieux après conservation dans l'air : Froment, Seigle, Orge, Avoine, Maïs, Sarrasin.

» Au bout de 5 ans de conservation, le vide se montrait avantageux pour : Épinard, Colza, Chou-rave, Chou de Milan, Navet, Moutarde blanche, Moutarde noire, Cresson alénois, Lupin, Trèfle, Haricot, Mâche et Courge.

» L'absence d'air avait nui aux semences de Froment, Seigle, Orge, Avoine, Maïs, Sarrasin, Spergule et Pavot.

» Les graines de Poireau, de Cumin et de Cerfeuil étaient mortes dans l'air comme dans le vide.

» Parmi les graines qui furent mises en germination au mois de janvier dernier, après 7 ans et 4 mois, on a constaté que celles de Haricot et surtout de Chou-rave et de Trèfle germaient mieux quand elles avaient été soustraites à l'action de l'air. Toutes les semences de ces deux dernières espèces étaient mortes dans les tubes ouverts.

» Le résultat le plus net de ces essais est la preuve que les graines oléagineuses se conservent mieux dans le vide qu'au contact de l'air. C'est évident pour le Colza, le Chou, les Moutardes, le Cumin, le Cerfeuil et la Courge. Le Pavot seul fait exception : après cinq ans, ses semences avaient mieux résisté à l'air que dans le vide.

» La pratique a du reste appris depuis longtemps l'influence nuisible de l'air sur la conservation des graines à réserves huileuses, et on l'attribue, sans doute avec raison, à la rapide altération des corps gras en présence de l'oxygène.

» Parmi les graines amylacées, les unes se sont mieux gardées à l'abri de l'air : Épinard, Mâche, Trèfle, Lupin, Haricot, tandis que celles de Froment, de Seigle, d'Orge, d'Avoine, de Maïs et de Sarrasin se sont altérées plus rapidement à l'abri de l'air.

» Tout au moins pour certaines de ces espèces, ce résultat doit être attribué à l'influence toxique de l'anhydride carbonique, qui, dans les vases clos, s'exerce sur les embryons. Ce gaz se dégage en quantité d'autant plus grande que les graines sont, au moment où on les enferme, plus riches en eau, ce qui favorise l'activité respiratoire.

» Les semences des diverses céréales étudiées en septembre 1894 provenaient de la récolte de la même année et possédaient donc beaucoup d'eau. Les ampoules qui contenaient ces graines renfermaient de l'anhydride carbonique; chez celles avec Froment, la tension de ce gaz était nettement supérieure à la pression atmosphérique.

» Au contraire, dans les ampoules où l'on avait enfermé les graines restées vivantes, il n'y avait, au moment de l'ouverture, que des traces d'anhydride carbonique. C'est donc celui-ci qui a causé la mort des embryons chez les graines amylacées en question.

» Des essais faits depuis avec des graines de Froment suffisamment sèches m'ont montré que cette explication est correcte, au moins pour cette espèce.

» Les expériences de M. Maquenne sur les graines de Froment soumises à une dessiccation très forte prouvent aussi que c'est l'anhydride carbonique qui menace le plus la vitalité des embryons de cette espèce. De même, les cellules des levures conservées en ampoules de verre dans le liquide de culture y meurent beaucoup plus vite que dans les matras où elles ont été cultivées.

» Il convient donc de distinguer, dans la conservation du pouvoir germinatif des graines en atmosphère confinée, une action propre à l'oxygène et

une autre spéciale à l'anhydride carbonique. La cessation presque complète des phénomènes respiratoires chez les graines à la suite d'une dessiccation intense doit donc favoriser doublement la conservation du pouvoir germinatif.

» Un essai sur la conservation du pouvoir germinatif dans le vide a été fait en août 1895 avec des graines de *Coffea arabica,* si sensibles à l'action de l'air. J'en avais reçu 223 de M. Delpino, Directeur du Jardin botanique de Naples; 23 furent aussitôt semées en terre et germèrent sans exception. De deux lots de 100 graines, l'un fut maintenu dans des tubes à essais bouchés avec du coton; l'autre fut mis dans quatre tubes où l'on fit ensuite le vide avec soin.

» Après quatre mois de conservation, toutes les graines soustraites à l'air ont germé, tandis que les autres étaient mortes. »

M. le Général **Bassot** présente à l'Académie, au nom du Bureau des Longitudes, l'*Annuaire pour l'an* 1903 :

« Dans ce Volume, le Tableau des monnaies étrangères a été complété par l'introduction de celles en usage au Pérou et dans l'Indo-Chine, les renseignements géographiques et statistiques contiennent les données fournies par le recensement de 1901, les éléments magnétiques ont été ramenés au 1er janvier 1903.

» Parmi les Notices, il y a lieu de signaler celle de M. Radau sur les étoiles filantes et les comètes, ainsi que celle de M. Janssen sur les travaux exécutés à l'observatoire du sommet du mont Blanc.

» Une réforme importante sera introduite dans la publication de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* à partir de 1904. Nous croyons nécessaire de l'annoncer et de la justifier :

» L'*Annuaire* a pris un tel développement dans ces dernières années par l'introduction de renseignements nouveaux qu'il ne paraît plus possible d'augmenter l'Ouvrage, dont le nombre de pages dépasse aujourd'hui le chiffre de 800, sans en rendre le maniement incommode et surtout sans entraîner des frais que le Bureau ne peut supporter.

» D'autre part, on ne peut songer à s'interdire de nouveaux progrès. Pourrait-on, pour faire aux données nouvelles la place qu'elles réclament, pratiquer de larges suppressions? On l'a tenté, quoiqu'à regret, mais non sans soulever de nombreuses réclamations, de sorte que, loin de pouvoir songer à des réductions nouvelles, nous devons plutôt chercher à rétablir ce que nous avions été forcés de supprimer.

» En présence de cette situation, le Bureau des Longitudes a dû adopter une

solution qui paraît devoir concilier tous les intérêts. Parmi les renseignements qu'il publie, les uns ont un caractère variable et doivent nécessairement être réimprimés chaque année; les autres ont, au contraire, un caractère permanent, et il n'y aurait aucun inconvenient à ne les insérer que tous les 2 ans.

» Le principe du roulement une fois admis, il restait à en régler l'application : le Bureau a cherché à s'inspirer de l'intérêt du lecteur et à conserver le plus possible au recueil son ancien caractère. Il a voulu d'abord que le lecteur fût certain de trouver le renseignement qu'il cherche, pourvu qu'il eût sous la main deux Annuaires consécutifs, et ensuite qu'il ne pût jamais hésiter pour savoir quel est celui des deux Volumes qu'il doit consulter.

» Pour cela, il fallait que le roulement fût régulier et que la loi en fût simple et facile à énoncer. Toutes les considérations de détail devaient céder devant cette nécessité.

» La nature des données facilitait d'ailleurs cette répartition.

» L'Annuaire (en laissant toujours de côté les Notices) se divise en trois Parties. Partie astronomique, Partie physique, Partie géographique et statistique.

» La première est la seule qui contienne des données d'un caractère rapidement variable; d'un autre côté, c'est la plus importante, et elle doit conserver chaque année dans l'Annuaire la place qu'elle occupait jusqu'ici. Elle comprendra 212 pages de renseignements qui seront réimprimés chaque année, soit à cause de leur importance, soit à cause de leur caractère variable, et 118 pages de Tableaux soumis à un roulement bisannuel. Ainsi la Partie astronomique sera chaque année de 330 pages environ comme par le passé, et cependant le lecteur, en consultant deux Annuaires consécutifs, disposera de 448 pages de renseignements distincts.

» Pour les deux autres Parties, le Bureau a décidé de les faire alterner en imprimant la Partie physique (constantes physiques et chimiques) les années paires, et la Partie statistique (géographie, statistique, poids et mesures, monnaies, amortissement, mortalité, etc.) les années impaires. Cette loi étant simple et facile à retenir, le lecteur saura toujours, sans hésitation, quel est le Volume qu'il doit ouvrir.

» Grâce à ce roulement, ces deux Parties pourront être considérablement développées et portées de 156 ou 172 pages à 280 ou 300. Ainsi, sans que le Volume annuel ait augmenté, le lecteur disposera de 1028 pages de renseignements au lieu de 656.

» En résumé :

» 1° A partir de l'*Annuaire de* 1904 INCLUSIVEMENT, *les renseignements fournis par l'* « *Annuaire du Bureau des Longitudes* » *seront publiés, les uns tous les ans*, *les autres tous les deux ans,* de telle sorte qu'un lecteur possédant deux Volumes consécutifs soit certain d'y trouver le renseignement qu'il cherche.

» 2° Chaque Annuaire contiendra environ 330 pages de *données astronomiques qui seront publiées, les unes tous les ans, les autres tous les deux ans*.

» 3° *Les données physiques seront imprimées dans les Annuaires de millésime pair.*

» 4° *Les données statistiques et géographiques seront imprimées dans les Annuaires de millésime impair.* »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Delaurier** adresse une Note ayant pour titre : « Recherches sur la navigation aérienne ».

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

MM. **B. Brunhes** et **P. David** soumettent au jugement de l'Académie un Mémoire intitulé : « Étude des anomalies du champ magnétique terrestre sur le Puy de Dôme ».

(Commissaires : MM. Bouquet de la Grye, Mascart.)

M. **Girod** adresse un Mémoire « Sur une méthode de transposition en musique ».

(Commissaires : MM. Mascart, Lippmann.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un Ouvrage, en trois Volumes, ayant pour titre : « La Mécanique à l'Exposition de 1900 ». (Présenté par M. Haton de la Goupillière.)

2° Les Cahiers 16 et 17 du Service géographique de l'armée intitulés : « Matériaux d'étude topologique pour l'Algérie et la Tunisie (3e série) et Rapport sur les travaux exécutés en 1901 ». (Présentés par M. le général Bassot.)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Perturbations indépendantes de l'excentricité.* Note de M. **Jean Mascart**, présentée par M. Lœwy.

« Nous avons montré, précédemment ([1]), sous quelle forme se présentent les perturbations des petites planètes par Jupiter, lorsqu'on effectue des approximations successives dans les équations différentielles des coordonnées elles-mêmes. Alors, si a et r sont le demi-grand axe et la distance au Soleil de la planète, il est commode d'introduire dans les équations la quantité ρ, définie par la relation $\rho = \frac{a}{1+r}$, et d'étudier la quantité ρ, définie en fonction de θ, élongation de la planète troublée par rapport à Jupiter, planète troublante. La quantité ρ est de l'ordre de l'excentricité de l'orbite, et le calcul de $\rho - \rho^2 + \rho^3$, en se bornant aux termes du troisième degré par rapport à l'excentricité, permet d'obtenir la courbe décrite par la planète dans un système d'axes mobiles dont l'origine décrit uniformément un cercle de rayon a.

» La connaissance de ces courbes est du plus haut intérêt pour la nature des perturbations : ici nous allons nous borner à indiquer les valeurs numériques des premiers termes

$$\rho - \rho^2 + \rho^3 = \sum_{n=0}^{n=21} \mathrm{M}_n \cos n\theta,$$

qui ont été calculés, à 6 chiffres, pour cinquante-trois valeurs réparties tout le long de l'anneau. Ces perturbations sont celles qui sont indépendantes de l'excentricité, ou valables principalement pour une très faible valeur de l'excentricité.

» Nous n'insisterons pas davantage pour le moment : nous donnons seulement les huit premiers coefficients, et l'on peut voir combien ils varient peu, près de Jupiter, et d'une façon très rapide sitôt que l'on a dépassé la grande lacune de commensurabilité 2. Ainsi, pour $a = 4,2$, on a $\mathrm{M}_0 = -0,004$ et la valeur de M_{16} est encore sensible, 0,000 005, tandis que pour $a = 2,11$ on a $\mathrm{M}_0 = 0,001$, mais déjà $\mathrm{M}_5 = 0,000\,001$. Ces coefficients permettent d'indiquer les perturbations par les courbes décrites

([1]) *Comptes rendus*, 17 février 1902.

K.	a.	$10^6 M_0$.	$10^6 M_1$.	$10^6 M_2$.	$10^6 M_3$.	$10^6 M_4$.	$10^6 M_5$.	$10^6 M_6$.	$10^6 M_7$.	$10^6 M_8$.
11 : 3 = 3,667....	4,206	—3912	—4115	— 8689	13838	17415	2839	2743	2984	— 1057,6
7 : 2 = 3,500....	4,156	—4666	—3817	— 8537	15788	12532	1994	1824	2370	— 325,4
10 : 3 = 3,333....	4,100	—4524	—2910	— 8032	19759	5896	1266	806,6	1681	+ 180,6
13 : 4 = 3,250....	4,070	—3575	—2639	— 7718	23993	4848	853,7	110,6	1548	+ 250,1
3 ...	3,969	Discontinuité.								$10^9 M_8$.
11 : 4 = 2,750....	3,845	—4739	—2185	— 7030	12220	1496	799,5	32,49	92,20	— 65116
8 : 3 = 2,667....	3,802	—4397	—1967	— 7062	8062	1494	125,4	188,61	112,97	— 29884
13 : 5 = 2,600....	3,763	—4340	—1690	— 7124	5996	997,0	148,2	212,09	112,09	— 15626
3 : 2 = 2,500....	3,700	—4136	—1612	— 7335	4062	746,4	146,3	189,69	98,34	— 4308
12 : 5 = 2,400....	3,631	—3872	—1129	— 7805	2816	742,9	126,6	165,76	80,35	+ 2069
7 : 3 = 2,333....	3,581	—3671	—1315	— 8352	2223	424,4	109,6	143,31	68,56	+ 4203
9 : 4 = 2,250....	3,515	—3339	—1181	— 9574	2166	282,4	71,64	111,47	53,93	+ 5036
11 : 5 = 2,200....	3,472	—3178	—1113	—10878	1393	185,5	71,86	102,62	49,14	+ 6843
13 : 6 = 2,167....	3,442	—3005	—1066	—12222	1231	105,3	61,81	94,56	45,16	+ 7602
15 : 7 = 2,142....	3,420	—2841	—1040	—13693	1134	26,13	52,19	89,53	43,12	+ 8392
2 ...	3,276	Discontinuité.				$10^8 M_4$.	$10^9 M_5$.	$10^9 M_6$.	$10^9 M_7$.	$10^{12} M_8$.
17 : 9 = 1,889....	3,146	—2225	— 631,3	+12391	475,7	—11506	15444	17683	5821	— 3706000
15 : 8 = 1,875....	3,129	—2382	— 621,4	+ 8592	447,0	— 163,2	22290	15800	6677	—2553000
13 : 7 = 1,858....	3,106	—2394	— 603,9	+ 7004	415,1	+ 2934,2	23759	15332	6464	—1970000
11 : 6 = 1,833....	3,075	—2372	— 579,6	+ 5630	376,3	+ 4326,8	23811	14418	6068	—1452000
9 : 5 = 1,800....	3,029	—2313	— 544,6	+ 4273	327,4	+ 5548,3	22542	12768	5359	— 970500
16 : 9 = 1,778....	2,997	—2266	— 518,9	+ 3609	297,6	+ 5617,1	21253	11659	4860	— 746800
7 : 4 = 1,750....	2,956	—2200	— 492,4	+ 2959	264,0	+ 5424,6	19398	10618	4243	— 535900
19 : 11 = 1,728....	2,922	—2143	— 669,1	+ 2525	238,7	+ 5120,2	17799	9070	3762	— 415200
12 : 7 = 1,714....	2,901	—2100	— 455,9	+ 2315	225,2	+ 5153,5	16889	8491	3987	— 359000
17 : 10 = 1,700....	2,879	—2073	— 441,6	+ 2106	211,0	+ 4698,0	15910	7977	3222	— 303900
5 : 3 = 1,667....	2,823	—1986	— 408,3	+ 1698	180,6	+ 4138,1	13634	6614	2627	— 205900
18 : 11 = 1,637....	2,771	—1905	— 379,0	+ 1401	165,9	+ 3627,7	11694	5473	2154	— 143100
13 : 8 = 1,625....	2,751	—1875	— 368,1	+ 1307	147,4	+ 3441,8	11019	5128	1991	— 125000
21 : 13 = 1,615....	2,733	—1851	— 359,0	+ 1230	140,4	+ 3286,4	10461	4816	1988	— 111100
8 : 5 = 1,600....	2,704	—1807	— 344,4	+ 1118	129,9	+ 3045,1	9600	4352	1665	— 91540
19 : 12 = 1,583....	2,673	—1763	— 329,3	+ 1108	119,3	+ 2795,0	8724	3883	1470	— 74560
11 : 7 = 1,571....	2,650	—1731	— 318,6	+ 935,7	111,8	+ 2623,1	8099	3581	1342	— 63000
14 : 9 = 1,555....	2,618	—1689	— 304,4	+ 847,6	102,5	+ 2414,1	7363	3182	1182	— 52120
17 : 11 = 1,545....	2,597	—1661	— 295,4	+ 795,6	97,08	+ 2269,5	6905	2894	1067	— 45020
20 : 13 = 1,539....	2,583	—1643	— 289,3	+ 761,5	93,28	+ 2179,0	6601	2799	1099	— 41460
23 : 15 = 1,533....	2,572	—1629	— 285,1	+ 737,1	90,56	+ 2114,3	6381	2690	983,1	— 38690
3 : 2 = 1,500....	2,500	—1539	— 256,7	+ 596,8	74,88	+ 1724,2	5080	1935	733,1	— 24370
25 : 17 = 1,470....	2,433	—1460	— 232,7	+ 493,1	62,30	+ 1421,1	4089	1598	592,2	— 15850
22 : 15 = 1,467....	2,424	—1449	— 229,6	+ 480,6	60,78	+ 1383,6	4162	1543	533,6	— 15000
19 : 13 = 1,461....	2,411	—1436	— 225,3	+ 464,6	58,83	+ 1335,4	3817	1472	507,2	— 13830
16 : 11 = 1,454....	2,395	—1417	— 220,0	+ 443,5	56,43	+ 1271,8	3717	1382	472,6	— 12430
13 : 9 = 1,444....	2,370	—1390	— 212,0	+ 414,5	52,62	+ 1183,1	3331	1257	445,2	— 10650
23 : 16 = 1,438....	2,353	—1371	— 206,7	+ 395,6	50,25	+ 1124,3	3147	1176	395,6	— 9506
10 : 7 = 1,429....	2,331	—1347	— 199,9	+ 372,2	47,23	+ 1052,6	2920	1078	359,3	— 8231
17 : 12 = 1,417....	2,300	—1315	— 191,0	+ 342,9	43,57	+ 961,1	2637	956,7	315,0	— 6767
7 : 5 = 1,400....	2,256	—1270	— 178,7	+ 305,2	38,17	+ 842,6	2345	804,1	260,0	— 5098
18 : 53 = 1,384....	2,214	—1229	— 167,7	+ 273,1	34,53	+ 741,4	1970	680,7	216,1	— 3889
11 : 8 = 1,375....	2,187	—1203	— 160,9	+ 254,5	32,08	+ 684,0	1795	610,8	192,1	— 3246
15 : 11 = 1,363....	2,155	—1172	— 153,0	+ 233,1	29,38	+ 619,0	1525	535,5	165,7	— 2634
19 : 14 = 1,358....	2,136	—1155	— 148,7	+ 222,8	27,92	+ 586,9	1501	463,9	152,0	— 2319
23 : 17 = 1,352....	2,123	—1144	— 145,9	+ 215,7	26,97	+ 562,1	1437	471,2	143,7	— 2151
31 : 23 = 1,347....	2,108	—1130	— 142,3	+ 207,3	25,85	+ 536,2	1287	442,5	140,7	— 1943

autour de l'origine : près de Jupiter on a une courbe à 6 boucles; bientôt entre les deux grandes lacunes 3 et 2, une courbe à 4 boucles; bientôt après la lacune une courbe à 2 boucles, puis, assez loin, une courbe elliptique qui entoure l'origine. Ces transitions et les points d'inflexion possibles seront ultérieurement indiqués.

» En se reportant à nos précédentes notations, on reconnaît que le terme M_0, indépendant de p, q et θ, s'introduit comme facteur de $\cos^2\theta + \sin^2\theta$ et provient des formes suivantes :

$$\delta p \cos k\theta + \delta q \sin k\theta, \qquad \frac{\delta p^2 - \delta q^2}{2}, \qquad \frac{\delta p^2 - \delta q^2}{2} \cos 2k\theta + \delta p\, \delta q \sin 2k\theta.$$

La forme de δp et δq indique assez que les termes M_1 à M_{21} proviennent des mêmes formes et de celles-là seules. Si n et n' sont les moyens mouvements de la planète et de Jupiter, la première colonne de notre Tableau donne le rapport de commensurabilité $\frac{n}{n-n'} = k$, et sa valeur numérique, la seconde la valeur correspondante de l'axe a.

» Nous compléterons ailleurs par les termes moins essentiels, et nous montrerons l'importance relative de ces perturbations dont on peut ainsi suivre les variations d'un bord à l'autre de l'anneau. »

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète Giacobini (1902 d), faites à l'Observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé.* Note de M. P. **Chofardet**, présentée par M. Lœwy.

Dates. 1902.	Étoiles.	Temps moyen de Besançon.	Δ en Æ.	Δ en ℘.	Nombre de compar.
		h m s	m s	′ ″	
Décembre 9.....	a	16.20.27	−0.11,39	− 4.47,0	9:6
9.....	a	16.51.57	−0.11,87	− 5. 0,0	9:6
10.....	b	16. 0.12	−1. 8,84	− 0.37,8	12:9
11.....	c	17. 9.21	+1.39,50	− 4.40,9	12:9

Positions moyennes des étoiles de comparaison pour 1902,0.

Étoiles.	Catalogue.	Ascension droite moyenne.	Réduction au jour.	Distance polaire moyenne.	Réduction au jour.
		h m s	s	° ′ ″	″
a........	Munich$_2$, 1821	7.15.36,39	+4,40	91. 1.26,8	+13,5
b........	Munich$_1$, 2482	7.16.10,62	+4,43	90.47.25,6	+13,8
c........	Munich$_2$, 1806	7.12.56,35	+4,46	90.40.46,9	+13,7

Positions apparentes de la comète.

Dates. 1902.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parallaxe.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parallaxe.
	h m s		° ′ ″	
Décembre 9..........	7.15.29,40	$\bar{1}$,353	90.56.53,3	$0,816_n$
9..........	7.15.28,92	$\bar{1}$,429	90.56.40,3	$0,816_n$
10..........	7.15. 6,21	$\bar{1}$,304	90.47. 1,6	$0,815_n$
11..........	7.14.40,31	$\bar{1}$,478	90.36.19,7	$0,814_n$

» La comète a l'aspect d'une petite nébuleuse, ronde, de 12e grandeur; son diamètre apparent est d'environ 45″. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration d'une équation aux dérivées partielles du second ordre, du type hyperbolique, à plus de deux variables indépendantes.* Note de M. **R. d'Adhémar**, présentée par M. Émile Picard.

« Soit

$$\Delta^{p,1} u = \sum_1^p \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \mathrm{F}(x_i, t).$$

» 1. Il se pose *deux* problèmes d'intégration suivant que les données, u et sa dérivée conormale (1), sont portées par une variété à p dimensions *intérieure* ou *extérieure* à un cône

$$(\Lambda_0) \qquad \sum_1^p (x - x_0)^2 = (t - t_0)^2.$$

» Nous les appellerons *Pr.* I et *Pr.* E.

» M. Volterra a donné la solution (2) du *Pr.* E pour $\Delta^{2,1} = \mathrm{F}$.

» Généralisant la méthode du savant professeur de l'Université de Rome, M. Tedone a donné la solution (3) du *Pr.* E pour $\Delta^{2n,1} = \mathrm{F}$, mais rien n'a été fait pour le *Pr.* E pour $\Delta^{2n+1,1} = \mathrm{F}$.

» J'ai obtenu l'intégrale pour le *Pr.* E pour $\Delta^{3,1} = \mathrm{F}$, ou

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \mathrm{F}(x, y, z, t)$$

---

(1) *Comptes rendus*, 11 février 1901. Note de l'auteur.

(2) *Acta mathematica*, t. XVIII, 1894.

(3) *Annali di Matematica*, série III, t. I, p. 19. Milan, 1898.

par un procédé assez nettement différent de celui de M. Volterra.

» Je résume ici ma méthode.

» Pour obtenir $u(x_0, y_0, z_0, t_0)$, je considère le cône Λ^0 et le plan T^0

$$t - t_0 = 0.$$

» La surface des données S est analogue, au point de vue de l'*Analysis situs*, à un cylindre à génératrices parallèles à l'axe Ot. S est coupée par Λ suivant une courbe supérieure C'' (variété à deux dimensions) et une courbe inférieure C'; et par T suivant une courbe C. Soit (T) la portion de T intérieure à C; soient (Λ'') et (Λ') les portions supérieure et inférieure de l'aire de Λ (variété à trois dimensions); soient (S'') et (S') les portions supérieure et inférieure de l'aire de S; soient W'' et W' les volumes supérieur et inférieur (variétés à quatre dimensions).

» On a, d'aprés la *formule modifiée de Green* [1], ayant posé

$$V'' = \frac{r - (t - t_0)}{r}, \qquad r^2 = \sum_1^3 (x - x_0)^2,$$
$$V' = \frac{r + (t - t_0)}{r},$$

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\int_{W''_4} V'' F\, d\tau + \int_{W'_4} V' F\, d\tau - \int_{(S''_3)} V'' \frac{du}{dN} d\omega - \int_{(S'_3)} V' \frac{du}{dN} d\omega \\ &= 2 \int_{(T_3)} \frac{1}{r} u\, dx\, dy\, dz. \end{aligned} \right.$$

» *Dérivant deux fois* par rapport à t_0,

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} &\int_{(\Lambda'')+(\Lambda')} \frac{1}{r} F\, dx\, dy\, dz - \int_{C''_2 + C'_2} \frac{1}{r} \frac{du}{dN} \frac{dl}{\sin(N, t)} \\ &= 2 \int_{(T_3)} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) dx\, dy\, dz \\ &\quad - 2 \int_{C_2} \frac{1}{r} \left[\frac{1}{\sin(N, t)} \frac{du}{dN} + \cot(N, t) \frac{\partial u}{\partial t} \right] dl. \end{aligned} \right.$$

» Or, α, β, γ, θ étant les cosinus de la *normale extérieure* à S, puisque $\cos(N, t) = -\theta$, on a, dans la dernière intégrale,

$$\frac{1}{r} \frac{1}{\sin(N, t)} \left(\alpha \frac{\partial u}{\partial x} + \beta \frac{\partial u}{\partial y} + \gamma \frac{\partial u}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{du}{d\nu};$$

---

[1] Pour ceci et la notation $\frac{du}{dN}$, voir ma Note citée.

v étant l'intersection avec T de la variété à deux dimensions, normale à C. Nous avons alors, dans le plan T, c'est-à-dire *dans l'espace ordinaire*, à appliquer la *formule classique de Green*, et l'on voit que le second membre de (2) est :

$$-8\pi(x_0, y_0, z_0, t_0).$$

» J'ai supposé que l'on a, sur S, $u = 0$, pour simplifier l'exposition.

» 2. Il faut bien remarquer que les *données* qui figurent dans l'expression de $u(x_0, y_0, z_0, t_0)$ ne sont pas toutes indépendantes. Ainsi, revenons au *Problème extérieur* pour $\Delta^{2,1}$; M. Volterra a montré l'existence d'une *condition* relative à tous les points du volume d'intégration.

» J'établis l'existence d'une *autre condition* relative seulement à tous les points de la surface d'intégration.

» Supposons que S soit un cylindre vertical, et que l'on ait $F \equiv 0$ et $u = 0$ sur S et, en plus, que l'on donne, sur S,

$$\frac{du}{dN} = f(\alpha),$$

α étant l'angle polaire de la section droite Γ de S.

» La condition de M. Volterra devient

$$\int_0^{2\pi} f(\alpha)\, d\alpha = 0.$$

» Ma condition devient

$$\int_0^{\pi} [f(\alpha + h) + f(2\pi - \alpha + h)] \log \cos\frac{\alpha}{2}\, d\alpha = 0$$

(quel que soit h entre 0 et 2π) *avec la précédente,* en plus.

» La présence de ces *conditions,* qui ont leurs analogues pour $\Delta^{3,1}$, entraîne les plus grandes difficultés pour la discussion complète du *Problème extérieur.*

» J'aurai à y revenir comme sur certaines questions de convergence des intégrales à la frontière dans le *Problème intérieur.* On doit exclure certaines formes pour la surface portant les données. »

ÉLECTRICITÉ. — *Procédé de séparation électrique de la partie metallique d'un minerai de sa gangue.* Note de M. **D. Negreano**, présentée par M. Lippmann.

« I. L'expérience suivante m'a conduit à l'étude d'un procédé de séparation de la partie métallique d'un minerai de sa gangue.

» On coupe dans une plaque métallique un disque central, et l'on réunit, à l'aide des fils métalliques, la plaque et le disque aux deux pôles d'une machine Whimshurst. Si l'on projette ensuite sur le système, à l'aide d'un soufflet, un mélange pulvérulent de soufre et minium, de façon que le mélange traverse avec frottement les trous très fins d'un disque en bois, on constate que, si le soufre, par exemple, se dépose sur la plaque métallique, le minium sera déposé sur le disque central. Les colorations jaune du soufre et rouge du minium permettent d'observer facilement cette séparation.

» La cause de cette séparation est l'électrisation différente du soufre et du minium et le dépôt de ces substances sur les parties métalliques électrisées en sens inverse par la machine.

» II. Des expériences analogues ont été faites avec des minerais métallifères réduits en poudre. Je donnerai quelques exemples :

» Réduisant en poudre fine *une roche siliceuse avec des imprégnations de malachite et d'oxydes de fer et de cuivre,* on constate la séparation de la partie métallique de la gangue siliceuse.

» Avec une *roche quartzeuse contenant de la limonite,* on observe facilement d'un côté la gangue, de l'autre côté la limonite reconnaissable à sa couleur jaune brun.

» Opérant sur un *minerai de lignite avec riches imprégnations de pyrite,* on peut, de même, séparer la lignite de la partie métallique.

» III. Ce procédé de séparation serait peut-être applicable à l'extraction de l'or de sa gangue. Je n'ai pas eu malheureusement à ma disposition des quantités suffisantes de sable aurifère pour essayer l'expérience. »

THERMOCHIMIE. — *Sur le fluorure d'aluminium.* Note de M. **E. Baud.**

« Les dérivés fluorés de l'aluminium ont été assez peu étudiés depuis Sainte-Claire Deville, ce qui doit être attribué sans doute aux difficultés de leur analyse.

» Je me suis proposé d'apporter quelques nouvelles données relatives à ces corps, et principalement de déterminer la chaleur de formation du fluorure d'aluminium et de la cryolithe ordinaire.

» *Fluorure d'aluminium hydraté.* — En suivant le procédé indiqué par Sainte-Claire Deville, c'est-à-dire en dissolvant l'alumine dans l'acide fluorhydrique ou dans l'acide fluosilicique et évaporant au bain-marie, je n'ai pu obtenir que du fluorure hydraté insoluble ou très incomplètement soluble.

» Il en a été de même en concentrant la solution à froid, sous cloche, en présence d'anhydride phosphorique.

» Mais, lorsqu'on ajoute à une solution concentrée et neutre d'alumine dans l'acide fluorhydrique deux fois son volume d'alcool absolu, il se précipite une masse gommeuse d'abord très fluide, puis épaississant rapidement et prenant enfin, au bout de quelques minutes, une texture cristalline.

» Ce produit séché sur plaque poreuse a pour composition $Al^2F^6, 7H^2O$, et il est facilement soluble (1). C'est le meilleur procédé pour avoir ce composé pur et soluble. Sa chaleur de dissolution dans l'eau vers $+15^\circ$ est égale à $+3^{Cal}$.

» La dissolution est acide au tournesol et neutre à l'hélianthine. On peut donc, au moyen de cet indicateur, doser l'acide fluorhydrique libre en présence du fluorure d'aluminium. Le fluorure hydraté insoluble dans l'eau a la même composition $Al^2F^6, 7H^2O$. Il est un peu soluble dans l'acide fluorhydrique à 19 pour 100.

» Sa chaleur de dissolution dans cet acide est de $+9^{Cal},88$, tandis que le fluorure soluble en se dissolvant dans le même acide dégage $+9^{Cal},88$. La différence $+1^{Cal},00$ correspond à la transformation du fluorure soluble en fluorure insoluble, due à une polymérisation ou une modification isomérique.

» *Déshydratation du fluorure hydraté.* — La stabilité de cet hydrate, soluble ou non, est comparable à celle du chlorure $Al^2Cl^6, 12H^2O$.

» Maintenu sous cloche en présence d'anhydride phosphorique, il est resté inaltéré. Je l'ai alors chauffé au bain d'huile dans un courant d'hydrogène.

» Il ne se produit rien avant 100°; il se dégage environ $4H^2O$ entre 110° et 120°, $1H^2O$ entre 150° et 170°, $1H^2O$ entre 210° et 250°.

» Ceci montre déjà que ces différentes molécules d'eau ne sont pas fixées avec la même énergie et qu'il existe, par conséquent, plusieurs hydrates.

» Le produit restant a pour composition Al^2F^6, H^2O; il ne se décompose qu'au rouge vif.

» Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il se sublime du fluorure anhydre très bien cristallisé; mais le rendement est très mauvais, car il y a dégagement d'acide fluorhydrique et formation d'un oxyfluorure.

» Ce fluorure anhydre, décrit par Sainte-Claire Deville, est insoluble dans tous les dissolvants et même dans l'acide fluorhydrique concentré.

---

(1) J'ai dosé l'alumine en chauffant un poids connu de ce corps, dans une capsule de platine, avec un excès d'acide sulfurique jusqu'à départ complet de l'acide fluorhydrique, reprenant par l'eau et précipitant par l'ammoniaque.

» Pour déterminer la chaleur de formation de ce corps avec les données thermiques connues, il manque un nombre essentiel : la chaleur de dissolution du florure anhydre ou sa chaleur d'hydratation, quantités impossibles à mesurer rigoureusement.

» J'ai pu cependant évaluer d'une façon approchée la chaleur d'hydratation, en partant du composé Al^2F^6, H^2O.

» Celui-ci est insoluble dans l'eau, mais un peu soluble dans l'acide fluorhydrique à 19 pour 100.

» Sa chaleur de dissolution dans ce véhicule est de $+51^{Cal},15$ vers 15°, tandis que dans les mêmes conditions l'hydrate insoluble $Al^2F^6, 7H^2O$ dégage seulement $+8^{Cal},88$, comme je l'ai dit précédemment.

» Si l'on admet que ces deux corps, insolubles dans l'eau, sont dans un même état de condensation moléculaire, la différence : $42^{Cal},27$, représente la chaleur de fixation de $6H^2O$ sur Al^2F^6, H^2O, soit $+7^{Cal},45$ pour chaque H^2O en moyenne.

$Al^2F^6, H^2O + 6H^2O$ liq. $= Al^2F^6, 7H^2O$ insoluble...... $+42^{Cal},27$

$Al^2F^6, H^2O + 6H^2O$ liq. $= Al^2F^6, 7H^2O$ soluble .... $+41^{Cal},27$

» La fixation de la première molécule d'eau est celle qui doit dégager le plus de chaleur.

» Étant données, d'une part, les analogies thermiques entre les hydrates et les composés ammoniés et particulièrement entre $Al^2Cl^6, 12H^2O$ et $Al^2Cl^6, 12AzH^3$; d'autre part, la stabilité de l'hydrate $Al^2F^6, 7H^2O$, comparable à celle de $Al^2Cl^6, 12H^2O$, on peut admettre, sans risquer de commettre une grosse erreur, que la chaleur de fixation de la première molécule d'eau gazeuse sur Al^2F^6 est la même que celle des premières molécules d'ammoniac sur Al^2Cl^6, c'est-à-dire $+33^{Cal},33$:

Al^2F^6 sol. $+ H^2O$ gaz. $= Al^2F^6, H^2O$ sol............ $+33^{Cal},33$

Al^2F^6 sol. $+ H^2O$ liq. $= Al^2F^6, H^2O$ sol............ $+23^{Cal},68$

» Connaissant déjà la chaleur de fixation de $6H^2O$ liq., qui est de $+42^{Cal},27$ ou $+41^{Cal},27$, celle de $7H^2O$ liq. sera égale à $+65^{Cal},95$ ou $+64^{Cal},95$:

Al^2F^6 sol. $+ 7H^2O$ liq. $= Al^2F^6, 7H^2O$ sol. { insoluble..... $+65^{Cal},95$; soluble....... $+64^{Cal},95$ }

» Avec cette donnée nouvelle et la chaleur de dissolution de $Al^2F^6, 7H^2O$ jointes aux nombres déjà connus, on peut calculer la chaleur de formation du fluorure d'aluminium anhydre au moyen des deux cycles suivants :

	Cal
1° $H^6 + O^3 = 3H^2O$ liq	$+207,00$
$Al^2 + F^6 = Al^2F^6$ sol	x
Al^2F^6 sol. $+ 7H^2O$ liq. $= Al^2F^6, 7H^2O$ solide (soluble).	$+ 64,95$
$Al^2F^6, 7H^2O$ sol. $+ nH^2O = Al^2F^6, 7H^2O$ dissous......	$- 3,33$
2° $Al^2 + O^3 + nH^2O = Al^2O^3 nH^2O$..................	$+395,60$
$F^6 + H^6 + nH^2O = 6HF$ dissous	$+301,80$
$Al^2O^3, nH^2O + 6HF$ dissous $= Al^2F^6, 7H^2O$ dissous...	$+ 70,20$

d'où

$$x = 498^{Cal},98.$$

» C'est le nombre le plus élevé obtenu avec l'aluminium et les halogènes :

		Cal
$Al^2 +$	F^6	499,0
	Cl^6	323,6
	Br^6	265,9
	I^6	181,4

» Il est vrai qu'il existe une incertitude pour le nombre 23,68 correspondant à la première molécule d'eau fixée sur le fluorure, mais il est certainement assez approché à quelques unités près et, par suite, il n'y a à redouter, pour le nombre 499, qu'une incertitude de quelques centièmes. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure de bore sur le gaz ammoniac.* Note de M. A. **Joannis.**

« L'action du chlorure de bore sur le gaz ammoniac a été l'objet de diverses recherches : Berzélius indique qu'il se forme le composé

$$2BoCl^3,3AzH^3;$$

Martius, en chauffant fortement le produit obtenu, a constaté qu'il se transforme en azoture de bore; M. Besson, en opérant à 8°, a constaté que 2^{mol} de chlorure de bore absorbaient 9^{mol} d'ammoniac et en a conclu qu'il se formait le composé $2BoCl^3, 9AzH^3$.

» Devant ces divergences, j'ai repris la question et constaté que la matière n'a pas une composition constante, sans doute à cause de la chaleur dégagée qui altère, plus ou moins, le produit formé d'abord. Pour éviter cette complication j'ai dirigé, dans de l'ammoniac liquéfié et maintenu entre $-50°$ et $-70°$, un courant lent d'hydrogène sec passant sur du chlorure de bore, maintenu lui-même vers 0°. Dans ces conditions, l'hydrogène n'entraîne que peu de vapeurs de chlorure de bore et, grâce à la présence du gaz ammoniac liquéfié et froid, la température reste très basse. Quand tout le chlorure de bore a disparu, on met le tube qui contient le produit blanc et l'excès d'ammoniac liquide dans un bain de chlorure de méthyle à $-23°$, puis on le relie à un manomètre et à un tube de dégagement fermé par un robinet; on laisse alors partir tout l'ammoniac qui peut se dégager sous la pression atmosphérique à cette température. On se débarrasse ainsi de

l'excès d'ammoniac liquide qu'on a dû employer. A ce moment, 1^mol de chlorure de bore a fixé 15^mol d'ammoniac. Quand aucune bulle de gaz ne se dégage plus à $-23°$, on place l'appareil dans la glace, à 0°, et on laisse sortir de l'ammoniac en déterminant, après chaque expulsion de gaz, la tension fixe qui s'établit après quelques minutes; cette tension est de 1041^mm à 0° et se maintient à cette valeur jusqu'à ce que l'on ait enlevé, pour 1^mol de chlorure de bore, 9^mol d'ammoniac (trouvé dans une expérience : 8^mol,985 au lieu de 9^mol). Cette tension constante est la tension de dissociation du chlorure d'ammonium ammoniacal $AzH^4Cl, 3AzH^3$, découvert par M. Troost. Les 9^mol d'ammoniac qui se dégagent entre $-23°$ et 0° montrent qu'il s'est formé 3^mol de ce chlorure ammoniacal. Tout le chlore du chlorure de bore se trouve donc à l'état de chlorure d'ammonium.

» Pendant l'action du chlorure de bore sur l'ammoniac, on constate qu'il ne se dégage aucun gaz, ni hydrogène, ni azote, en faisant deux expériences, l'une dans un courant d'air sec pour entraîner les vapeurs de chlorure de bore, l'autre dans un courant d'hydrogène. Par conséquent, aux trois groupes AzH^4 qui se sont unis aux 3^at de chlore correspondent, par compensation, trois groupes amidogènes AzH^2 qui se sont unis à l'atome de bore. C'est d'ailleurs ce que confirment : 1° l'augmentation de poids de la matière; 2° l'action de l'eau sur la matière, qui se transforme lentement, sans dégagement de gaz, en 1^mol d'acide borique et 3^mol d'ammoniaque comme l'indique l'analyse du liquide.

» Il s'est donc formé du chlorure d'ammonium et de l'amidure de bore. On a à $-23°$:

$$BoCl^3 + 15\,AzH^3 = 3(AzH^4Cl, 3\,AzH^3) + Bo(AzH^2)^3,$$

et à 0° :

$$BoCl^3 + 6\,AzH^3 = 3\,AzH^4Cl + Bo(AzH^2)^3.$$

» On n'obtient, d'ailleurs, ce résultat que quand on a évité avec soin toute élévation de température. Une fois ce but atteint, si on laisse la température s'élever, de l'ammoniac se dégage lentement sans que l'on ait pu mettre en évidence de tension fixe, soit qu'il n'y en ait pas, soit que la tension de dissociation soit trop longue à s'établir. Entre 0° et 440°, il sort 1^mol,5 d'ammoniac pour 1^mol d'amidure de bore, de sorte que l'on peut représenter ainsi la réaction

$$2\,Bo(AzH^2)^3 = Bo^2(AzH)^3 + 3\,AzH^3.$$

» Cette décomposition est lente. C'est à la présence de cet imidure de bore dans les produits de la réaction, lorsqu'on n'a pas évité toute élévation de température, que sont dus les résultats irréguliers que l'on trouve

pour le poids d'ammoniac absorbé par un poids donné de chlorure de bore, quand on laisse la température s'élever pendant la réaction.

» Dans ce cas, on peut trouver une quantité d'ammoniac fixé, très voisine de 9^{mol} pour 2^{mol} de chlorure de bore (M. Besson). On a alors

$$2BoCl^3 + 9AzH^3 = 6AzH^4Cl + Bo^2(AzH)^3.$$

» D'ailleurs, lorsqu'on ne refroidit pas suffisamment, ou lorsque intentionnellement on chauffe, le chlorure d'ammonium formé ne réagit pas sur l'amidure ou l'imidure de bore; je l'ai vérifié ainsi : ayant chauffé vers 350° le produit brut de l'action du chlorure de bore sur l'ammoniac et l'ayant laissé refroidir, on y a envoyé de nouveau de l'ammoniaque liquide et l'on a déterminé la quantité de gaz ammoniac sortant entre — 23° et 0° et représentant, par suite, l'ammoniac combiné au chlorhydrate; on a trouvé sensiblement le même nombre qu'avant d'avoir chauffé ($1274^{cm^3},5$, par exemple, au lieu de $1295^{cm^3},0$ dans une expérience; l'écart observé paraît dû à la vaporisation d'une petite quantité de chlorure d'ammonium).

» Quel que soit d'ailleurs le produit que l'on obtienne, $Bo(AzH^2)^3$ ou $Bo^2(AzH)^3$ ou un mélange de ces deux corps, on trouve toujours, à l'aide de la méthode décrite plus haut, que la même quantité de chlorure d'ammonium a été formée.

» Ces expériences constituent, comme on le voit, une nouvelle application de la méthode que j'ai indiquée autrefois ([1]) pour étudier l'état des corps qui forment des mélanges complexes dont on ne peut retirer les constituants. Cette méthode, qui a depuis été appliquée par d'autres chimistes et par moi-même, n'est d'ailleurs qu'une application immédiate des belles expériences de H. Sainte-Claire Deville et de Debray sur la dissociation.

» Je n'ai pu jusqu'à présent séparer l'amidure de bore du chlorure d'ammonium formé simultanément qu'en en perdant la majeure partie; pour cela, on lave le mélange, obtenu comme il a été dit, avec du gaz ammoniac liquéfié qui dissout le chlorhydrate d'ammoniaque beaucoup plus que l'amidure de bore.

» Au contraire, l'imidure de bore peut être facilement séparé du chlorure d'ammonium à l'aide de l'ammoniac liquéfié; il est en effet très peu soluble dans ce dissolvant.

» Cet imidure de bore a d'ailleurs été décrit par MM. Stockes et Blick (*D. ch. G.*, t. XXXIV, p. 3039), qui l'ont obtenu en chauffant à 120° un sulfure de bore ammoniacal $Bo^2S^3, 6AzH^3$; on obtient ainsi du sulfure

([1]) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 392.

d'ammonium et de la borimide. On peut se demander, à la suite de cette étude, si le sulfure de bore ammoniacal n'est pas un mélange de sulfure d'ammonium et d'amidure de bore; si, de même, le bromure de bore et l'iodure de bore ammoniacaux $BBr^3, 4AzH^3$ ou $2BBr^3, 9AzH^3$ et $BI^3, 5AzH^3$ ainsi que $BI^3, 15AzH^3$ ne sont pas aussi des mélanges d'amidure de bore et de bromure ou d'iodure d'ammonium. C'est ce que je vérifie en ce moment. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un phosphate ammoniaco-manganique violet.* Note de M. **Ph. Barbier**, présentée par M. H. Moissan.

« Dans le cours de mon travail sur le phosphate rose violacé de Gmelin, j'ai réussi à préparer un nouveau phosphate manganique de nuance beaucoup plus bleue. J'indique dans cette Note le mode de préparation, la composition et les propriétés de ce nouveau sel.

» Pour obtenir ce phosphate, on procède de la manière suivante :

» Dans une capsule de platine on introduit 1 partie de bioxyde de manganèse précipité et 4 parties de phosphate diammonique avec la quantité d'eau nécessaire pour former une pâte épaisse. On chauffe d'abord modérément en agitant pour chasser l'eau, puis plus fortement pour fondre le sel ammonique. Les deux corps réagissent avec dégagement d'ammoniaque; le mélange, d'abord pâteux, se dessèche et devient solide en même temps que l'on observe une coloration violette. On ajoute alors une quantité d'acide phosphorique sirupeux suffisante pour imprégner toute la masse, et l'on continue à chauffer en agitant constamment jusqu'à ce que la substance ait pris une belle coloration violette.

» Après refroidissement, on traite la matière par l'eau pour dissoudre l'acide phosphorique et le phosphate diammonique qui pourraient subsister; on lave à l'eau distillée froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus d'acide phosphorique. Il reste une substance pulvérulente qui constitue le nouveau phosphate manganique.

» Après dessiccation à 110°, il donne à l'analyse les chiffres ci-dessous :

P pour 100	25,3
Mn pour 100	22
Am pour 100	7

» Ces nombres correspondent assez bien à la composition exprimée par la formule $P^4O^{14}Mn^2, Am^2$ qui exige :

P pour 100	25,1
Mn pour 100	22,2
Am pour 100	7,2

» Le nouveau sel peut donc être envisagé soit comme un dipyrophosphate ammoniaco-manganique

$$
\begin{array}{l}
P^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} OAm \\ O \searrow \\ O - Mn \\ O \nearrow \end{array} \right. \\
P^2O^3 \left\{ \begin{array}{l} O \searrow \\ O - Mn \\ O \nearrow \\ OAm \end{array} \right.
\end{array},
$$

soit comme un diortho-dimétaphosphate ammoniaco-manganique

$$
\begin{array}{l}
PO \left\{ \begin{array}{l} OAm \\ O \\ O \end{array} \right\rangle Mn - O - P = O \\
\qquad\qquad\quad | \qquad\quad O \langle \quad \rangle O, \\
PO \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \\ OAm \end{array} \right\rangle Mn - O - P = O
\end{array}
$$

isomère du précédent.

» Quoi qu'il en soit, la combinaison précédente, que je désignerai sous le nom de *dipyrophosphate ammoniaco-manganique,* se présente sous forme d'une poudre violette insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore. Les alcalis décomposent ce phosphate en mettant en liberté de l'ammoniaque et du sesquioxyde de manganèse.

» Chauffé au rouge dans un creuset de platine, il donne un métaphosphate manganeux. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation des alcalis et du peroxyde de manganèse.* Note de M. H. BAUBIGNY, présentée par M. Troost.

« Si la présence d'acide sulfurique libre dans le milieu où se forme le peroxyde de manganèse par l'action des persulfates ([1]) n'empêche pas l'entraînement des oxydes basiques, du moins il est en partie atténué. Aussi, lors des essais effectués en présence des sels alcalins, ai-je eu soin

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXXV, p. 965, et aux *errata, loc. cit.,* p. 1084.

d'ajouter de faibles proportions d'acide pour favoriser la surcharge et mieux faire ressortir la rigueur du procédé qui permet d'enlever au peroxyde la totalité des alcalis qui y sont combinés.

» Ce point établi, et m'en référant aux indications déjà fournies sur le mode opératoire, il me suffira, pour l'exposé des expériences, de donner pour chacun un simple schéma, en résumant seulement les données variables : la valeur du manganèse étant exprimée en oxyde salin Mn^3O^4 pour permettre une comparaison rapide avec le résultat. Si, pour la commodité pratique, j'ai employé de l'acide sulfurique dilué (1 : 10 en volume), il reste cependant entendu que l'indication expérimentale se rapporte toujours à l'acide SO^4H^2 ($d = 1,84$).

» Les essais (*a*) et (*b*) montrent de suite le degré d'erreur possible en présence de sels alcalins, même en lavant MnO^2 à l'eau bouillante. Mais si l'on emploie une solution même moyennement concentrée d'un sel ammoniacal (le nitrate, par exemple) en terminant avec un peu d'eau, on obtient exactement le poids de manganèse mis en expérience, comme l'établissent les essais (*c*) et (*d*).

	Volume initial en cm³.	SO^4H^2 en volume.	$(AzH^4)^2S^2O^8$ (1) richesse : 84 pour 100.	K^2SO^4 pur.	Mn^3O^4 initial.	Mn^3O^4 trouvé.
			g	g	g	g
(*a*)......	200	$\frac{1}{3}$ pour 100	2	12,5	0,2003	0,2362
(*b*)......	200	$\frac{1}{3}$ »	2	18	0,2003	0,2371
(*c*)......	200	$\frac{1}{3}$ »	2	12,5	0,2003	0,2001
(*d*)......	200	$\frac{1}{3}$ »	2	18	0,2003	0,2000

» Le lavage à chaud avec le sel ammoniacal n'est pas nécessaire, puisque dans le dernier cas (*d*) on a opéré à froid.

» La solution du problème est donc une simple mise en jeu de la loi des échanges entre un manganite alcalin et un sel ammoniacal à acide fort, procédé bien supérieur au lavage avec de l'eau acidulée, qui toujours redissout du manganèse, si l'on prolonge l'action en dehors du persulfate.

» Je dis, en outre, que dans les essais (*a*) et (*b*) les excès de poids sont dus seulement à la présence de l'alcali et non de son sulfate.

» Si l'on dissout, en effet, le produit de (*a*) dans HClaq, qu'on évapore presque à sec pour chasser l'excès d'acide, et qu'on redissolve dans un peu d'eau, on n'obtient sensiblement rien par l'addition de 1 à 2 gouttes d'une solution $\frac{1}{2}$ N. de $BaCl^2$, tandis

(1) Les impuretés solubles de ce persulfate sont du $(AzH^4)^2SO^4$ et de petites traces de K^2SO^4, d'oxyde de fer et de silice ; ces deux dernières, les seules pouvant être préjudiciables, n'excédant pas 0,005 pour 100.

que dans la solution de l'oxyde de (*b*) on retrouve une quantité très appréciable de potassium. Cela se vérifie en précipitant d'abord le manganèse, après addition d'ammoniaque, par de l'eau oxygénée distillée, filtrant, lavant avec du AzH^4Cl ammoniacal et évaporant les eaux à siccité dans une petite capsule de platine, jusqu'à élimination complète des sels ammoniacaux. Le résidu ($0^g,039$) soluble dans l'eau colore la flamme en violet; sa solution donne à froid un dépôt cristallin par le perchlorate d'ammoniaque, ainsi qu'un précipité abondant par le cobaltinitrite de sodium, réactif [1] par excellence du potassium.

» Ce poids de $0^g,039$ KCl correspondant à $0^g,0246\,K^2O$ n'est pas en rapport avec la surcharge $0^g,0368$ de l'essai (*b*). Mais il n'y a là aucune contradiction. On sait, en effet, d'après Rousseau [2], que les polymanganites sont stables à haute température et que ce n'est qu'au delà d'environ 1300° qu'ils se résolvent en Mn^3O^4 et potasse volatile. Partie de la surcharge est donc due à de l'oxygène.

» L'aspect du produit est d'ailleurs un renseignement pour l'opérateur. Tandis que Mn^3O^4 doit être très poreux et possède une teinte brun clair, le peroxyde chargé d'alcali donne, après calcination, des grains noirs à texture compacte comme les polymanganites formés au rouge.

» Une seconde série de recherches, portant sur des poids plus forts de manganèse, m'a conduit aux mêmes conclusions; car de deux lots de MnO^2 ($Mn^3O^4 = 0^g,4674$) préparés avec les mêmes solutions, dans des conditions identiques, l'un, qui a servi au dosage de l'acide sulfurique, m'a donné $0^g,0029\,BaSO^4$, soit $0^g,0010\,SO^3$ et le second, par le mode déjà indiqué, $0^g,0927$ KCl ne pouvant renfermer comme impuretés que les minimes traces de fer et de silice apportées par le persulfate. Or, entre ces deux poids, $0^g,0010\,SO^3$ et $0^g,0585\,K^2O$, correspondant à $0^g,0927$ KCl, il n'existe aucune proportionnalité permettant d'attribuer la surcharge au sulfate alcalin.

» Après la calcination de l'oxyde, la solution du sel ammoniacal n'agit plus qu'imparfaitement, même en opérant à chaud; la raison en est dans l'état physique du produit, dont les grains compacts se laissent mal pénétrer par le liquide, alors qu'avant la dessiccation l'oxyde forme une poudre extrêmement fine. Au cas où l'on suspecterait une surcharge alcaline d'après l'aspect du produit, il n'y aurait qu'à le redissoudre et à recommencer l'opération.

» J'ajouterai que les sels alcalins semblent agir surtout au moment de

---

(1) Ce n'est, en somme, que la réversion de la réaction bien connue du cobalt, appliquée au potassium et sur laquelle de Koninck, le premier, a appelé l'attention.

(2) *Comptes rendus*, t. CIV, 1887, p. 786 et 1796.

la formation du MnO^2, car, si on les ajoute après la précipitation, la surcharge est sensiblement inférieure.

» Dans toutes les recherches ultérieures, après avoir d'abord débarrassé le peroxyde des eaux mères acides par quelques lavages à l'eau, nous le traiterons donc *toujours* par un sel ammoniacal (le nitrate de préférence) pour le purger de toute trace d'alcali; d'autant plus que ce procédé permet un lavage méthodique de l'oxyde, qui, dans ces conditions et malgré sa ténuité, ne traverse jamais le papier du filtre.

» Cette méthode de purification n'est applicable qu'aux alcalis *seuls* et ne réussit pas avec les oxydes métalliques. »

CHIMIE MINÉRALE. — *La diffusion de l'arsenic dans la nature.* Note de M. F. GARRIGOU, présentée par M. A. Gautier.

« Les belles et pratiques découvertes de M. A. Gautier, sur l'iode et sur l'arsenic chez les animaux et les plantes, m'ont décidé à faire connaître à l'Académie les résultats de mes propres investigations commencées depuis plus de 30 ans. Elles m'ont convaincu de la dissémination de l'arsenic dans les trois règnes.

» La méthode de recherche qualitative que j'ai employée, dès 1869, est la *méthode des flammes, des perles et des émaux*, de Bunsen, avec l'aide précieuse du spectroscope ou du microscope et des réactifs ordinaires.

» On peut, avec les perfectionnements pratiques que j'ai apportés à cette méthode, arriver à déceler dans une substance $\frac{1}{1000000}$ de milligramme d'arsenic. De plus, après avoir répété toutes les réactions, on peut reprendre encore cet arsenic, par un traitement direct sur la capsule à cupules, et recommencer toutes les opérations ([1]).

» Voici de quelle manière je fais cet examen des flammes :

» La substance est réduite en poudre, on la traite à chaud par l'eau régale pure, presque à siccité. On recommence ce traitement trois fois. On évapore à sec au bain-marie, et l'on traite à chaud trois à quatre fois par l'acide chlorhydrique pur, pour chasser l'acide azotique et rendre la silice insoluble.

» On reprend par l'acide chlorhydrique étendu. On filtre et fait passer un courant d'acide sulfureux pendant 1 heure, à 30° environ. On enlève alors l'acide sulfureux en

([1]) Il en est de même pour tous les métalloïdes et métaux volatils, tels que le tellure, le sélénium, l'antimoine, le bismuth, le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc, l'étain, l'iridium, le thallium, etc.

excès, à chaud et au moyen du vide, en recevant les gaz dégagés dans une solution de potasse, pour en surveiller la composition. On fait alors passer à chaud, pendant 50 heures au moins, un courant d'acide sulfhydrique. On laisse digérer le tout à 40° pendant 50 heures. On recommence à faire passer le courant d'acide sulfhydrique pendant 12 heures.

» On laisse alors tous les sulfures se déposer, on décante soigneusement le liquide limpide, et l'on jette le précipité sur un filtre pour le laver avec une solution d'acide sulfhydrique d'abord, puis d'eau distillée bouillie et privée ainsi d'ammoniaque.

» Après avoir soigneusement séparé la partie claire, on traite alors directement les sulfures sur le filtre par de l'ammoniaque qui dissout le sulfure As^2S^3. On évapore le liquide ammoniacal à siccité, et le sulfure d'arsenic restant est directement examiné par le procédé des flammes de Bunsen, sur la capsule de porcelaine à petites cupules.

» On peut ainsi déceler la présence de quantités infinitésimales d'arsenic.

» Il est aisé, en faisant des expériences comparatives sur une seconde capsule de porcelaine, avec du sulfure d'arsenic titré, d'établir une échelle d'étendue et d'intensité de dépôt qui permet de juger *approximativement* la quantité d'arsenic trouvée [1].

» Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus depuis 1868 dans 250 examens divers.

» 1° *Roches.* — Toutes les roches, depuis le granit jusqu'aux terrains sédimentaires les plus récents, contiennent de l'arsenic.

» 2° *Minéraux cristallisés.* — Le spath d'Islande, le quartz, les agates, les fluorines, les gypses, les barytines ne m'ont pas paru en contenir.

» 3° *Filons métallifères.* — Ceux dont j'ai le mieux étudié la composition sont les amas de fer, les filons de minerais de zinc, de cuivre, de plomb, de mercure. Tous étaient plus ou moins arsénifères.

» 4° *Eaux minérales.* — Il n'y a pas une seule eau minérale, parmi celles que j'ai eu à examiner chimiquement, d'une manière complète, qui ne m'ait fourni de l'arsenic.

» Dans celle de Luchon, j'ai retrouvé jusqu'à $0^{g},0002$ d'arsenic. L'un des résidus de cette eau, provenant de l'évaporation de 100^{l}, m'a même fourni de l'acide cacodylique parfaitement reconnaissable à son odeur [2].

» 5° *Eaux potables.* — En évaporant des quantités suffisantes d'eau potable, on y retrouve toujours de petites traces d'arsenic, supérieures à $0^{mg},000\,001$.

» Les eaux granitiques sont celles qui m'en ont fourni le moins. Les eaux des nappes phréatiques, celles qui m'en ont donné le plus [3].

---

(1) Pour des essais du genre de ceux que j'ai poursuivis, une approximation semblable est parfaitement suffisante.

(2) Filhol avait signalé, avant moi, l'arsenic dans les eaux de Luchon, et Tripier, dans une eau minérale d'Algérie, dès 1840.

(3) Ces évaporations doivent se faire dans la porcelaine, le verre contenant presque toujours de l'arsenic.

» 6° *Cendres des végétaux.* — Les cendres des végétaux obtenues par calcination soit en vase clos, soit en plein air, contiennent de l'arsenic en quantité notable. Dans mon analyse des cendres des herbages de la Frèche, près de Luchon, j'avais signalé des traces d'arsenic (*Journal de Thérapeutique,* 10 décembre 1875, p. 909). Dans une nouvelle analyse, faite quelques années plus tard, j'ai pu constater dans ces mêmes cendres, au moyen d'un dosage direct à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, 0,02 pour 100 d'arsenic.

» Le vin en contient aussi, et les quantités varieraient de 0g,000 000 5 à 0g,000 002 suivant les régions et les terrains.

» 7° *Dans l'organisme animal.* — Comme expert des tribunaux, j'ai, dans les organes [1] de 12 empoisonnés par divers métaux, cherché aussi l'arsenic. Je l'y ai rencontré à des doses qui variaient de 0g,000 002 à 0g,000 008. Les composés métalliques qui avaient été ingérés criminellement étaient les combinaisons du cuivre, du zinc, du mercure, le cyanure de potassium. Je l'ai trouvé également dans un cas d'empoisonnement par la sabine, tout en me gardant de conclure, dans ces cas, à l'introduction criminelle de l'arsenic.

» Les conclusions que je crois pouvoir tirer de cette Note sont les suivantes : l'arsenic est un des métalloïdes les plus répandus dans la Nature. Il est souvent absorbé par l'homme, à son insu, avec ses aliments et ses boissons. »

Observations de M. **Armand Gautier** *présentées à la suite de la Note précédente.*

« A propos de ces constatations de la présence de l'arsenic dans l'organisme humain, je crois devoir faire des réserves. Il serait très regrettable de laisser croire que l'arsenic se retrouve dans tous nos organes, et que les milliers de recherches négatives, faites à ce sujet par les chimistes experts, sont erronées. Chez l'animal, l'arsenic se localise dans la peau et ses glandes annexes. La plupart des organes que M. Garrigou cite en note n'en contiennent pas ou des traces inférieures au vingt-millionième de leur poids. Dans ces recherches, il faut vérifier avant tout la pureté de ses réactifs en opérant sur des quantités doubles ou triples de celles qui serviront aux expériences. Il faut aussi se tenir en garde contre l'existence de l'arsenic dans le verre : celui d'Iéna peut en contenir jusqu'à 1 millième. »

---

(1) Mélange du foie, des poumons, des reins et du cerveau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'aldéhyde p-benzène-azobenzoïque et ses dérivés.* Note de MM. **P. Freundler** et **de Laborderie**, présentée par M. H. Moissan.

« L'un de nous a décrit dans une précédente Note ([1]) la préparation et les propriétés de l'aldéhyde *p*-benzène-azobenzoïque,

$$C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.CHO.$$

» Nous avons cherché depuis lors un mode d'obtention de cette aldéhyde qui permît d'éviter la séparation des deux acétals mixte et symétrique, et nous avons essayé de condenser le nitrosobenzène avec l'aldéhyde *p*-aminobenzoïque, suivant la méthode de Mills et de Bamberger ([2]) :

$$C^6H^5.AzO + H^2Az.C^6H^4.CHO = C^6H^5\,Az = Az\,C^6H^4.CHO + H^2O.$$

» L'aldéhyde *p*-aminobenzoïque étant difficile à manier à cause de sa facile polymérisation, nous avons cherché à lui substituer un de ses dérivés immédiats tels que l'oxime ou l'acétal.

» Ce dernier n'a pas encore été décrit; toutes les tentatives que nous avons faites pour l'obtenir ont échoué jusqu'à présent.

» D'une part, la réduction de l'acétal *p*-nitrobenzoïque au moyen du sulfure d'ammonium alcoolique ne nous a fourni que des matières résineuses se décomposant à la distillation, qui constituent un produit de polymérisation de l'aldéhyde aminée. *Le groupement acétal est donc saponifié par le sulfure d'ammonium.*

» D'autre part, il ne nous a pas été possible de transformer l'oxime aminée en acétal au moyen de l'alcool méthylique et de l'acide chlorhydrique, suivant le procédé de Harriès ([3]). La presque totalité de l'oxime reste inaltérée.

» Enfin, la réduction de l'acétal *p*-nitré par l'amalgame d'aluminium, en solution éthérée, ne nous a donné qu'un mélange de dérivés hydroxylaminé et azoxyque sur lesquels nous reviendrons prochainement.

» L'oxime *p*-aminobenzoïque peut au contraire être préparé très facilement par le procédé de M. Gabriel ([4]). Toutefois, la condensation de

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1359.
([2]) Mills, *Chem. Soc.*, t. LXVII, p. 929.—Bamberger, *D. chem. G.*, t. XXIX, p. 103.
([3]) *D. chem. G.*, t. XXXIV.
([4]) *D. chem. G.*, t. XVI, p. 2001.

cette oxime et du nitrosobenzène se fait avec un assez mauvais rendement.

» 36g de nitrosobenzène et 45g d'oxime aminée sont chauffés avec 100g d'alcool à 96 pour 100 et 20g d'acide acétique, pendant 5 à 6 heures, au bain-marie. Après refroidissement, la benzène-benzaldoxime se dépose sous la forme de paillettes bronzées qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool froid. On obtient ainsi 28g de produit pur (au lieu de 74g). Les eaux mères en contiennent une petite quantité que l'on peut isoler par l'intermédiaire des sels de sodium ou de potassium; ceux-ci sont en effet très peu solubles dans l'eau froide.

» La *p-benzène-benzaldoxime*, $C^6H^5Az = AzC^6H^4CH = AzOH$, fond à 143°; elle est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'acétone. Les acides dilués ne la saponifient que très difficilement et incomplètement, même à 100°. Lorsqu'on traite par de l'acide chlorhydrique une émulsion du sel de sodium dans l'eau, additionnée de la quantité théorique d'azotite de soude, on réussit à détruire partiellement le groupement oximiné; mais il se forme en même temps des produits secondaires que nous étudions actuellement et qui rendent très difficile la purification de l'aldéhyde.

» Il résulte de là que la préparation de cette dernière s'effectue plus commodément par le procédé indiqué antérieurement (*loc. cit.*).

» L'aldéhyde *p*-benzène-azobenzoïque fournit par oxydation l'acide correspondant, qui fond à 238° et qui a déjà été décrit (1). Chauffée à 180° au bain d'huile avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu, elle donne naissance à une petite quantité d'acide *p-benzène-azocinnamique* $C^6H^5.Az = Az.C^6H^4.CH = CH.CO^2H$. Ce dernier acide s'obtient plus aisément en chauffant pendant quelques heures au bain-marie une solution alcoolique de nitrosobenzène et d'acide *p*-aminocinnamique additionnée d'acide acétique. Mais, dans ce cas encore, les rendements sont loin d'être théoriques.

» L'acide benzène-azocinnamique cristallise dans le benzène bouillant en paillettes rosées, très peu solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique. Il fond en se décomposant vers 245°. Traité par le perchlorure de phosphore en solution benzénique, il fournit un *chlorure* cristallisé en aiguilles rougeâtres. Ce chlorure a été transformé en *amide* (lamelles d'un rouge orangé, fusibles à 228°-229°, solubles dans l'acétone), en *éther méthylique* (aiguilles rouges, fusibles à 145°, peu solubles dans l'alcool et le

---

(1) MENTHA, HEUMANN, *D. chem G.*, t. XIX, p. 3023. — JACOBSON, *Ann. Chem.*, t. CCCIII, p. 385.

benzène) et en *éther éthylique* (aiguilles prismatiques rouges, fusibles à 101°-102°). Il est à remarquer que l'ammoniaque alcoolique n'attaque pas l'éther méthylique à 100°, en vase clos.

» Nous avons préparé également, à partir de l'acide précédent, le *benzène-azostyrolène* et l'*acide benzène-hydrazocinnamique* dont nous complètons actuellement l'étude. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide oxybenzylphosphinique.* Note de M. C. MARIE, présentée par M. H. Moissan.

« Cet acide a été découvert par Fossek (*Mon. f. Ch.*, t. V, p. 121) qui le préparait en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'aldéhyde benzoïque; en traitant par l'eau après réaction il obtenait l'acide

$$PO^3H^3C^6H^5CHO$$

fusible à 173°. Mes recherches sur les acides dérivés de l'acétone et des acides phosphoreux et hypophosphoreux m'ont amené à deux nouvelles méthodes de préparation de cet acide.

» 1° J'ai montré (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 286) que l'acide $PO^2H^3C^3H^6O$ s'oxydait facilement en donnant l'acide oxyphosphinique correspondant $PO^3H^3C^3H^6O$. Or, Ville (*Comptes rendus*, t. CX, p. 348) a décrit un acide oxybenzylhypophosphoreux $PO^2H^3C^6H^5CHO$ qu'il obtenait en faisant réagir PO^2H^3 en solution aqueuse concentrée sur l'aldéhyde benzoïque. Cet acide réduisait $HgCl^2$, mais le produit de la réaction n'a pas été étudié. J'ai pensé que ce produit d'oxydation ne pouvait être que l'acide $PO^3H^3C^6H^5CHO$ et c'est en effet ce qui a lieu. Pour réaliser cette préparation par ce procédé voici comment il convient d'opérer :

» On prépare d'abord l'acide $PO^2H^3C^6H^5CHO$ (je reviendrai d'ailleurs plus tard sur cette préparation) et l'on traite sa solution aqueuse tiède par le brome [1] jusqu'à ce que celui-ci soit en léger excès. On évapore à sec la solution pour chasser HBr et l'acide brut obtenu, sensiblement pur d'ailleurs, est recristallisé soit, comme Fossek l'indique, dans un mélange de benzène et d'acide acétique, soit plus simplement dans l'acétone.

» 2° Dans la Note citée plus haut, j'ai fait voir que l'acide $PO^2H^3C^3H^6O$ était susceptible de fixer une molécule d'aldéhyde benzoïque pour fournir un acide mixte $PO^2H^3C^3H^6OC^6H^5CHO$. La facilité de cette réaction comparée avec la difficulté de fixation d'une nouvelle molécule d'acétone m'a amené à penser que l'hydrogène

(1) Le brome remplace avantageusement $HgCl^2$, l'oxydation est immédiate et l'extraction du produit simplifiée autant que possible.

réducteur de l'acide phosphoreux incapable de fixer l'acétone pourrait être plus actif vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque et donner directement l'acide $PO^3H^3C^6H^5CHO$. C'est en effet ce qui a lieu, et pour effectuer cette réaction il suffit de chauffer ensemble l'acide PO^3H^3 et un excès d'aldéhyde à 100°-110° pendant une vingtaine d'heures. Peu à peu la condensation a lieu en même temps que le mélange se colore en rouge. Si on laisse refroidir au bout du temps indiqué, le produit se prend en masse. On élimine l'excès d'aldéhyde par le benzène, qui laisse l'acide sensiblement pur.

» L'acide obtenu par ces deux procédés a été comparé et identifié avec celui préparé avec PCl^3. Il a le même point de fusion 195°. La valeur 173° indiquée par Fossek correspond à un point de décomposition et non à un point de fusion. Pour avoir celui-ci, il faut opérer au bloc Maquenne, en prenant comme température celle à laquelle la substance projetée fond immédiatement. Le chauffage progressif en petit tube donne bien 173°; mais la fusion est accompagnée d'un départ d'aldéhyde. Cette décomposition n'est d'ailleurs pas complète et la perte de poids, même par un chauffage prolongé à 300°, ne dépasse pas 12 pour 100, alors que la réaction totale exigerait 56,38. Il reste une substance résineuse jaunâtre, soluble dans l'eau avec une fluorescence bleue. Son étude n'a pas été poussée plus loin.

» Pour déterminer plus complètement la constitution et les propriétés de l'acide oxybenzylphosphinique j'ai préparé quelques nouveaux dérivés de cet acide : son sel d'argent, son éther méthylique et son dérivé benzoïlé.

» *Sel d'argent.* — L'acide pur ne réduit plus du tout l'azotate d'argent et le sel obtenu en mélangeant la solution légèrement acide du sel de soude avec un excès d'AzO^3Ag est parfaitement blanc et stable. Séché il correspond à la formule

$$PO^3HAg^2C^6H^5CHO.$$

Ce sel m'a servi à identifier plus complètement l'acide obtenu par les trois procédés indiqués précédemment.

» *Éther méthylique.* — J'ai préparé cet éther par le sel d'argent et CH^3I ou par l'action de Ag^2O sur l'acide en présence d'un excés d'iodure. Dans les deux cas, par évaporation de l'iodure en excès, on obtient un sirop qui ne cristallise que partiellement. Par essorage et cristallisation dans l'éther on obtient des cristaux fusibles à 99°. Ceux-ci, d'après leur analyse et leurs propriétés, constituent l'éther

$$PO^3H(CH^3)^2C^6H^5CHO.$$

Ils sont très solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone; peu solubles dans le sulfure de carbone et l'éther. Leur saponification s'effectue nettement en deux phases : une seule molécule d'alcool part d'abord puis il faut de longues heures d'ébullition en présence d'un excès d'alcali pour avoir la saponification complète. Celle-ci est accompagnée

d'une décomposition en aldéhyde benzoïque et phosphite facilement caractérisable dans la liqueur.

» *Dérivé benzoïlé.* — On traite l'acide par un petit excès de chlorure de benzoïle à 100°. Après départ de l'HCl théorique on reprend par l'eau et l'on élimine l'acide benzoïque qui se forme toujours en petite quantité par quelques dissolutions et évaporations à sec successives.

» Finalement on obtient le dérivé benzoïlé qui cristallise à froid de sa solution aqueuse en aiguilles fusibles à 93° et répondant à la formule

$$PO^3H^2(C^6H^5CHO)(C^6H^5CO).$$

Ce corps est presque insoluble dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone; peu soluble à froid dans le benzène. Comme l'acide $PO^3H^3C^6H^5CHO$ monoacide à l'hélianthine, il est nettement biacide à la phtaléine. Par ébullition avec un excès d'alcali il est facilement saponifié.

» J'espère pouvoir montrer, dans une prochaine Note, que les deux méthodes indiquées s'appliquent également aux aldéhydes grasses et constituent par suite deux méthodes générales de synthèse des acides oxyphosphiniques dérivés des aldéhydes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de chloruration des carbures aromatiques.* Note de MM. **Seyewetz** et **Biot**, présentée par M. A. Haller.

« Le chlorure plombico-amoniacal se décompose facilement, comme on le sait, sous l'action de la chaleur ou des composés réducteurs, en donnant du chlorure de plomb, du chlore et du chlorure d'ammonium.

» Nous avons utilisé le chlore naissant dégagé dans cette réaction à la chloruration des carbures aromatiques.

» *Préparation du chlorure plombico-ammoniacal.* — Nous avons préparé ce corps en faisant passer un courant de chlore dans du chlorure de plomb en suspension dans l'acide chlorhydrique (¹) jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Le liquide rouge orangé ainsi obtenu est additionné de la quantité théorique de chlorure d'ammonium dissous dans dix fois son poids d'eau ($2AzH^4Cl$ pour $1PbCl^2$). Il se forme aussitôt un précipité jaune cristallin qui est le *chlorure plombico-ammoniacal* $PbCl^4 + 2AzH^4Cl$; on l'essore et on le sèche vers 70°-80°.

» *Chloruration du benzène.* — A la pression ordinaire, le benzène chauffé plusieurs heures à sa température d'ébullition avec le chlorure plombico-ammoniacal ne

(¹) Friedrich, *Berichte der deutsch. chemisch. Gesellschaft,* t. XXVI, p. 1434.

donne lieu à aucune réaction. En tubes scellés le composé plombique réagit sur le benzène vers 150°. A l'ouverture des tubes on constate, outre la décoloration complète du dérivé plombique, une forte pression avec dégagement d'acide chlorhydrique.

» Le contenu du tube est lavé au benzène pour séparer le chlorure de plomb. La solution benzénique est rectifiée. La portion principale est recueillie vers 131°-132°. Ses propriétés et le dosage du chlore permettent de l'identifier avec le chlorobenzène :

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^5Cl.
Cl pour 100	31,32	31,55

» *Chloruration du toluène.* — Le chlorure plombico-ammoniacal réagit facilement sur le toluène à la température d'ébullition de ce carbure. On maintient au réfrigérant à reflux le toluène avec $\frac{1}{3}$ seulement de la quantité théorique de composé plombique, afin que la masse ne soit pas trop pâteuse. Il se dégage peu à peu de l'acide chlorhydrique et le chlorure plombique se décolore lentement. Au bout de quelques heures, cette décoloration étant complète, on essore le chlorure de plomb, on le lave avec un peu de toluène, puis on ajoute la deuxième portion de chlorure plombico-ammoniacal. La réaction se continue alors comme dans la première phase, bien qu'un peu plus lentement. Lorsque tout le composé plombique est décoloré, on l'essore et on le lave comme le premier, puis on rajoute au liquide la dernière portion de composé plombique et l'on arrête l'opération dès qu'on a obtenu la décoloration complète de ce dernier.

» Le résidu solide est essoré, lavé avec un peu de toluène, et le liquide est rectifié. On sépare d'abord une petite quantité de toluène non chloré, puis on recueille la portion principale vers 156°-158°. Les propriétés de cette portion et le dosage du chlore permettent de l'identifier avec l'orthochlorotoluène. Oxydée par le permanganate de potassium étendu, elle donne l'acide orthochlorobenzoïque fondant à 136°-137°.

» *Dosage du chlore :*

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ CH^3 \end{cases}$.
Cl pour 100	27,6	28,06

» *Chloruration du paraxylène.* — La chloruration du paraxylène a lieu plus rapidement que celle du toluène, probablement parce que sa température d'ébullition, plus élevée que celle du toluène, favorise la décomposition du composé plombique. On opère dans des conditions identiques à celles que nous avons indiquées pour le toluène. Le produit final de la réaction est lavé à l'eau jusqu'à élimination totale de l'acide chlorhydrique dissous, puis il est séché et rectifié. La fraction principale est constituée par un liquide bouillant à 186° qui a pu être identifié par ses propriétés et le dosage de son chlore avec le paraxylène orthochloré $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 (1) \\ Cl \quad (2) \\ CH^3 (4) \end{cases}$:

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\Cl\\CH^3\end{cases}$.
Cl pour 100	24,92	25,26

On a recueilli également une petite quantité d'un mélange des autres isomères monochlorés.

» *Chloruration du naphtalène.* — On mélange intimement le naphtalène avec le double de la quantité théorique de chlorure plombico-ammoniacal. Cet excès de chlorurant est nécessaire pour former le dérivé monochloré, car une partie du chlore échappe à la réaction. Le mélange est chauffé dans un ballon et maintenu au bain de paraffine vers 140°-150° (température extérieure) : il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique dont la cessation indique la fin de la réaction. Le résidu solide est épuisé par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther qui laisse insoluble le chlorure de plomb.

» Le dissolvant est alors distillé, puis on rectifie le résidu. On recueille d'abord une petite quantité de naphtalène non attaqué, puis, vers 286°, il distille un composé chloré qui constitue la fraction principale et peut être identifié par ses propriétés et le dosage de son chlore avec l'α-monochloronaphtalène :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7Cl$.
Chlore pour 100	21,57	21,8

» *Chloruration de l'anthracène.* — On chauffe vers 200°, au bain de paraffine (température extérieure), un mélange intime de chlorure plombico-ammoniacal et d'anthracène employés en quantités équimoléculaires jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. Le résidu est épuisé par le benzène bouillant qui sépare le chlorure de plomb. En distillant le benzène, il reste un résidu brun qui, soumis à la sublimation, donne, en chauffant peu, d'abord de l'anthracène en paillettes blanches, puis, en élevant la température, des aiguilles jaunes fondant à 163°.

» Les propriétés de cette substance et le dosage de son chlore permettent de l'identifier avec l'α-tétrachloroanthracène $C^{14}H^6Cl^4$:

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^6Cl^4$.
Chlore pour 100..........	44,5	44,9

» *Conclusions.* — Le chlorure plombico-ammoniacal paraît donc constituer une source de chlore naissant permettant de substituer cet halogène d'une façon générale dans les noyaux aromatiques des hydrocarbures benzéniques. »

ZOOLOGIE. — *Grégarine cœlomique chez un Coleoptère.* Note de M. **L.-F. Blanchard**, présentée par M. Alfred Giard.

« Tandis que des Grégarines cœlomiques ont été observées et étudiées dans certains groupes d'Insectes, tels que les Orthoptères, les Névroptères, les Hémiptères et les Diptères, ces parasites semblent beaucoup plus rares chez les Coléoptères. Les seuls cas qui aient été relatés à notre connaissance sont ceux que L. Léger nous a fait connaître chez les larves d'*Oryctes nasicornis* L. et de *Geotrupes stercorarius* L. ([1]), déjà infestés d'ailleurs par une Grégarine intestinale et montrant des kystes cœlomiques saillants à la surface de l'intestin et renfermant de nombreux sporocystes.

» Nous ferons connaître ici un autre cas de Grégarine cœlomique bien plus caractéristique que les précédents, car les parasites se montrent libres dans le cœlome non seulement à l'état enkysté, mais même pendant leur vie végétative.

» Nous avons observé fréquemment cette Grégarine l'été dernier dans des *Carabus auratus* L. provenant des environs immédiats de Grenoble.

« C'est sous la forme de kystes mûrs que le parasite s'observe le plus souvent. Ces kystes peuvent atteindre des dimensions considérables (jusqu'à $1^{mm},5$), au point de comprimer les organes. Ils sont complètement libres dans la cavité générale. Leur couleur est d'un blanc mat et leur forme est ovoïde ou subsphérique. A l'intérieur de ces kystes, dont la paroi est constituée par une membrane propre à la surface de laquelle se voient quelques débris nucléaires aplatis (représentant sans doute des amibocytes dégénérés), se trouvent les sporocystes en quantité innombrable, avec quelques amas de granulations résiduelles.

» Les sporocystes sont ovoïdes, biconiques, comme ceux des Actinocéphalides typiques. Ils sont lisses, sans aucun appendice, et montrent une enveloppe interne épaisse recouverte par une enveloppe externe. Les dimensions de ces sporocystes sont $11^{\mu} \times 7^{\mu}$. Chaque sporocyste renferme huit sporozoïtes disposés suivant des méridiens et étroitement tassés. Les sporozoïtes sont des vermicules de 9^{μ} à 10^{μ} de long, montrant un noyau allongé suivant le grand axe du sporozoïte et remplissant à peu près toute la largeur de celui-ci sur une longueur de $1^{\mu},6$.

» Les états végétatifs, qu'on rencontre également dans le cœlome, sont représentés par des Grégarines monocystidées en forme de toupie, c'est-à-dire avec un pôle un peu plus pointu que l'autre. Nous n'avons pu orienter la Grégarine, car elle nous a toujours paru immobile. Ces formes monocystidées, qui existent parfois en très grand

(1) Léger, dans *Tabl. Zool.*, v. III, p. 106, t. 7.

nombre dans le même Carabe, sont toujours plus petites que les kystes. Nous en concluons que ceux-ci résultent, comme chez les autres Grégarines, de l'accolement de deux individus, mais nous ne pouvons l'affirmer, car nous n'avons pas encore observé les premiers stades de l'enkystement.

» En raison de ce que nous savons aujourd'hui sur le développement des Grégarines cœlomiques du Grillon domestique, et nous basant sur la présence de stades végétatifs monocystidés libres dans le cœlome du Carabe, il nous paraît probable que la forme que nous venons de décrire est une *forme cœlomique pure*. Mais comme, d'autre part, il existait dans l'intestin des Carabes infestés par la Grégarine cœlomique une Grégarine intestinale, *Ancyrophora gracilis* Léger, nous pensons qu'il est nécessaire de vérifier cette assertion au moyen d'infections expérimentales que nous poursuivons en ce moment.

» Par les caractères morphologiques de ses états végétatifs, notre Grégarine cœlomique doit rentrer dans le genre *Monocystis*. Nous la désignerons donc sous le nom de *Monocystis Legeri*, la dédiant à notre maître et ami le professeur Louis Léger. »

EMBRYOGÉNIE. — *Sur l'évolution de l'acrosome dans la spermatide du Notonecte*. Note de MM. J. PANTEL et R. DE SINÉTY, présentée par M. Alfred Giard.

« *Développement de l'acrosome*. — Après la nutation, quand la presque totalité du cytoplasme est résorbée, on trouve des cellules où l'idiozome est tout à fait terminal, homogène, simple ou bilobé (*fig*. 8) ([1]). Sur la figure 9, relative à un stade légèrement plus avancé, on voit qu'il tend à envelopper le noyau par sa base, tandis qu'il émet par son extrémité apicale un prolongement conique. D'autres cellules, encore plus avancées et plus favorables pour suivre la marche des phénomènes (*fig*. 10), laissent distinguer une masse très chromatophile, de forme irrégulière, enveloppant le noyau sur une grande étendue et le plus souvent d'une manière asymétrique, tandis que le reste de l'idiozome, sous l'action d'une sorte de *caryotropisme négatif*, s'allonge et s'atténue. L'ensemble présente durant quelque temps un contraste de parties plus colorables et de parties moins colorables, puis la substance chromatophile se répartit uniformément et l'acrosome constitué apparaît comme un long cône homogène, fixant énergiquement les colorants nucléaires (*fig*. 11).

» Pendant ces transformations le noyau a subi à son pôle inférieur d'importantes

([1]) Le lecteur est prié de se reporter, pour les figures, à notre Communication sur la spermatide du Notonecte (*Comptes rendus*, 1er décembre 1902, p. 997).

modifications. Pour traduire les images on dirait volontiers que, à la suite d'une dépression survenue autour du point d'insertion du filament axile, la région sidérophile de la membrane nucléaire, plane à l'origine (*fig.* 8), se trouve transformée en un entonnoir très évasé dont la douille constitue un court manchon autour du filament (*fig.* 9). On a là l'ébauche du *segment intermédiaire*.

» *Dffiérenciation de la tête du spermatozoïde* (*fig.* 11 et 12). — L'acrosome formé, le noyau s'allonge rapidement, tandis que l'élément nucléinien, représenté presque tout entier par un volumineux caryosome, semble subir une sorte de résolution granuleuse. Bientôt après commence la condensation définitive. Le phénomène débute de préférence par la région postérieure; il se constitue une sorte de colonne axiale de chromatine homogène qui demeure quelque temps isolée de la membrane par une auréole claire, puis grandit de manière à remplir toute la cavité nucléaire. Il est tout à fait digne de remarque que l'acrosome perd corrélativement sa chromatophilie en même temps qu'il s'allonge et s'atténue de plus en plus (*fig.* 12).

» Le segment intermédiaire apparaît dans son ensemble comme une pièce tronc-conique dont l'enveloppe, épaisse et très chromatophile, représente l'entonnoir mentionné au stade précédent; dont le contenu, homogène et fort peu colorable, laisse voir suivant l'axe, à la partie inférieure, le bout proximal du filament axile.

» Jusqu'ici nous avons énoncé les faits sans autre préoccupation que d'en donner la suite à peu près chronologique; nous croyons devoir isoler maintenant, pour nous y arrêter quelque peu, un certain nombre de points qui paraissent avoir plus d'importance ou qui demandent à être rapprochés des résultats publiés dans des travaux récents (1).

» *Origine et manière d'être de l'acrosome*. — Les auteurs qui se sont appliqués à préciser la provenance de l'acrosome se partagent en deux groupes : ceux dont les recherches ont porté sur les Vertébrés en font un dérivé *idiozomique* [Meves (1897, 1899, Salamandre, Cobaye), Mc Gregor (1899, *Amphiuma*), Von Korff (1902, *Phalangista*)]; tandis que les entomotomistes le rattachent au *Nebenkern* [Paulmier (1899, *Anasa*)], ou reconnaissent qu'ils n'ont pu remonter jusqu'à son origine [Baumgartner (1902, *Gryllus*)].

» Nous considérons comme l'un des résultats principaux de notre étude d'avoir pu constater la nature idiozomique de l'acrosome chez le *Notonecta*. Par ce trait, la réduction des processus spermatogéniques des Insectes à ceux des Vertébrés, observée déjà par l'un de nous (2) pour les cinèses maturatives, se poursuit dans les métamorphoses de la spermatide.

(1) Une revision bibliographique générale, même réduite aux publications récentes, est incompatible avec le caractère de cette Note préliminaire; nous nous bornerons à mentionner les Mémoires qui intéressent plus directement nos résultats.

(2) R. de Sinéty, *Recherches sur les Phasmes* (Thèse de la Sorbonne), Lierre, 1901.

» L'identification de notre *idiozome* avec celui de Meves repose sur un ensemble de caractères dont deux fondamentaux : la structure générale et la polarité. Il faut y ajouter certaines particularités qui, pour n'avoir pas une signification jusqu'ici assignable, n'en sont pas moins des indices très nets d'identité morphologique. Telles sont, par exemple, les minuscules granulations visibles dans notre figure 4, évidemment identiques à celles que Niessing et Meves ont rencontrées dans la *sphère* des Mammifères.

» Ce fond commun ne permet pas de douter que nous n'ayons affaire à la formation décrite par Meves; nous devons pourtant nous séparer de cet auteur sur un certain nombre de points.

» Nous concevons autrement que lui la première origine de l'idiozome, Chez le *Notonecta* il se constitue, graduellement et en deux temps, de deux sortes de corpuscules, dont une peut être suivie jusque dans la cellule mère (*corpuscules iodozomiques secondaires*). Rien, dans le processus, n'implique une origine *sphérienne* du premier matériel, tout semble indiquer une différenciation graduelle du cytoplasme, comme chez les Vertébrés supérieurs (Lenhossék).

» Nous nous séparons encore de Meves dans l'appréciation des rapports qui s'établissent plus tard entre le noyau et l'acrosome, n'ayant jamais rencontré dans nos préparations une véritable fusion des deux corps, et la membrane nucléaire nous ayant paru persistante.

» Enfin, les inclusions chromatophiles très spéciales que nous avons signalées dans l'idiozome de *Notonecta* paraissent constituer un trait d'organisation jusqu'ici particulier. »

HISTOLOGIE. — *La téléomitose chez l'*Amœba Gleichenii *Dujard.* Note de M. **P.-A. Dangeard**, présentée par M. L. Guignard.

« Il résulte de certaines observations, pour la plupart incomplètes il est vrai, que la division nucléaire dans le genre *Amœba* présente des différences marquées chez plusieurs espèces; cette constatation a une grande importance si l'on considère que les Amibes occupent l'un des derniers échelons de la série animale.

» Nous avons été conduit à entreprendre une étude d'ensemble de ce genre et nous indiquerons les résultats obtenus avec l'*Amœba Gleichenii.*

» On sait que la détermination des Amibes a été presque impossible jusqu'ici; les études histologiques auront ce premier avantage de permettre

l'établissement de sections dans le genre en s'appuyant sur le mode de division nucléaire : ainsi, parmi les espèces qui possèdent la téléomitose, on pourra distinguer un premier groupe caractérisé par la disparition du nucléole à la prophase; dans un second groupe, le nucléole se sépare en deux et chaque moitié persiste aux pôles du fuseau jusqu'à l'anaphase.

» L'*Amœba Gleichenii* pourra être choisie comme type du premier groupe; elle se développe dans diverses infusions; ses dimensions ordinaires sont de 30^{μ} à 40^{μ}; le sarcode est hyalin et la distinction en ectoplasme et endoplasme très visible sur le vivant; l'endoplasme renferme des granulations nombreuses : il n'existe qu'une vacuole contractile. Cette espèce se présente avec plusieurs aspects; sous la forme arrondie, la surface est couverte de nombreux pseudopodes courts, épais et obtus à leur extrémité : souvent aussi le corps s'aplatit, et il n'existe alors qu'un ou deux larges pseudopodes.

» Le développement comprend une bipartition ordinaire et un enkystement; contrairement à ce que nous avons observé chez d'autres espèces, il se produit une division de noyau dans le jeune kyste, si bien que tous les kystes sans exception possèdent finalement des noyaux.

» Nous avons suivi la division nucléaire pendant la bipartition du corps et lors de l'enkystement; les choses se passent exactement de la même façon dans les deux cas.

» Le noyau au stade de repos est muni d'une membrane nucléaire et d'un gros nucléole central; l'intervalle compris entre les deux est rempli par du nucléoplasme sensiblement homogène.

» Le nucléole, à la prophase, se vacuolise, devient spongieux; le noyau augmente beaucoup en diamètre; dans le nucléoplasme se différencie un cordon nucléaire enroulé ou spirème. Après disparition complète du nucléole, il y a segmentation du spirème en petits rubans entremêlés dans une substance homogène, achromatique, qui va former le fuseau; la membrane nucléaire cesse d'être visible à ce moment, il n'existe pas de centrosomes.

» Les chromosomes, à ce stade de la plaque équatoriale, se groupent sur le plan médian du fuseau en devenant globuleux; nous en avons compté environ vingt-cinq sur la plaque vue de face.

» La métaphase représente des modifications en sens inverse de celles qui viennent de se produire; les chromosomes se séparent en deux groupes qui s'éloignent l'un de l'autre; le tonnelet s'allonge beaucoup; dans le kyste, ses deux extrémités viennent toucher à la paroi cellulaire. Les chromosomes se disposent finalement en une masse arrondie qui s'entoure d'une membrane; de granuleux, ils deviennent fibrillaires; le spirème se reforme et le nucléole ne tarde pas à se montrer au centre de chaque nouveau noyau; ceux-ci ont repris la structure du stade de repos.

» *En résumé*, la division du noyau chez l'*Amœba Gleichenii* est une téléomitose ne présentant aucune différence sensible avec celle que nous observons dans la cellule des organismes supérieurs; cette espèce nous

conduit aux Téléomonadiens; elle est le prototype de la série des Métaphytes et des Métazoaires.

» Les résultats que nous avons obtenus avec d'autres espèces d'Amibes et de Flagellés nous permettent d'affirmer qu'il existe d'autres prototypes se rattachant directement aux Haplomonadiens et Haplozoïdes (1). »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la photosynthèse en dehors de l'organisme.* Note de M. **Luigi Macchiati**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Plusieurs auteurs, parmi lesquels M. Baranetsky, ont pensé que l'assimilation chlorophyllienne était produite par un ferment chimique (enzyme).

» M. Jean Friedel a annoncé (2) qu'il avait obtenu ce phénomène en dehors de l'organisme, sans l'intervention du protoplasma vivant, par l'action d'une diastase qui utilise l'énergie des rayons solaires. J'ai été le premier à donner une confirmation de cette très importante découverte (3). Peu après parurent les Communications de M. Harroy et de M. le Dr Herzog, mais les résultats furent négatifs comme ceux de quelques nouvelles expériences faites un peu auparavant par M. Friedel à une époque tardive de la végétation.

» Mes recherches ultérieures ont donné des résultats très nets que j'ai communiqués à la Société des Naturalistes de Naples (4), à la séance du 20 juillet 1902, et à la Société botanique italienne à la séance du 9 novembre.

» Je prépare, avec des feuilles lavées à l'eau distillée, un extrait glycériné contenant de l'eau et de la glycérine mêlées à volumes égaux. Suivant la plante la couleur de l'extrait varie du jaune pâle au jaune orange. Avec du benzène on peut retirer de cet extrait l'agent de l'assimilation photosynthétique; par évaporation du benzène le ferment précipite sous forme d'une substance blanche floconneuse et amorphe, finement réticulée.

(1) *Cf.* P.-A. Dangeard : *Recherches sur les Eugléniens* (*Le Botaniste,* 8e série, juin 1902).

(2) *Comptes rendus,* t. CXXXII, n° 18 (6 mai 1901).

(3) *Bulletino della Societa botanica italiana.* Séance tenue à Florence le 13 octobre 1901.

(4) Anno XVI, Vol. XVI (1902, p. 165).

» Avec d'autres feuilles de la même plante, maintenues 3 heures dans une étuve à sec à 100°, j'ai préparé une poudre verte très fine. Cette poudre contient les pigments chlorophylliens qui n'ont pas été altérés, et le même ferment que la feuille vivante (plusieurs diastases supportent longtemps la température de 100°).

» On peut extraire l'enzyme de cette poudre, comme de la feuille fraîche, au moyen de glycérine. On peut débarrasser complètement la poudre de son ferment par une série de lavages successifs, à la glycérine, puis à l'eau distillée.

» L'appareil dont je me sers est très simple; il est constitué par un vase de verre que je remplis, suivant les cas, d'eau distillée et de poudre de feuille desséchée à 100°, avec ou sans ferment, ou bien d'extrait glycériné seul ou additionné de poudre. J'y plonge un entonnoir renversé sur lequel je retourne une éprouvette graduée remplie du même liquide que le vase. J'expose ensuite l'appareil aux rayons solaires.

» L'extrait glycériné seul est incapable d'accomplir la photosynthèse; la poudre seule, mise dans l'eau distillée, donne toujours un dégagement d'oxygène avec formation corrélative d'aldéhyde formique. Ce dernier corps est mis facilement en évidence au moyen de codéine dissoute dans l'acide sulfurique (coloration rose violet).

» La photosynthèse n'a jamais lieu avec la poudre débarrassée de ferment, mais elle se manifeste immédiatement si l'on ajoute une petite quantité de ferment.

» Dans mes expériences, le dégagement gazeux a toujours été proportionnel à l'intensité des rayons lumineux. La photosynthèse n'a lieu que si la feuille est récoltée en une saison favorable.

» Voici un résultat numérique, au milieu des résultats très nombreux que j'ai obtenus. Le 3 septembre 1902, à $3^h 30^m$, j'ai employé 2^g de poudre d'*Acanthus mollis* dans 125^g d'eau distillée; au bout de 24 heures, j'avais recueilli 14^{cm^3} de gaz dans l'éprouvette.

» Dans toutes mes expériences, après avoir absorbé l'oxygène récolté dans l'éprouvette par de l'acide pyrogallique en solution alcaline, il reste toujours une petite quantité de gaz qui contient le matin des traces d'anhydride carbonique, et qui n'en contient pas dans la journée, après une courte exposition aux rayons solaires.

» Mes recherches confirment indubitablement que l'agent principal de l'assimilation chlorophyllienne dans la plante verte, et de la protosynthèse en dehors de l'organisme est un ferment soluble (enzyme), et que le pigment chlorophyllien semble fonctionner comme un sensibilisateur chimique. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La maturation des graines et l'apparition de la faculté germinative.* Note de M. P. Mazé, présentée par M. Roux.

« La maturation des graines, considérée au point de vue de l'acquisition du pouvoir germinatif, a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. La science possède sur cette question des renseignements variés. L'impression qui s'en dégage c'est que la faculté de germer est acquise, le plus souvent, bien avant que la graine ait atteint son volume définitif.

» J'ai repris l'étude de cette question dans le but de fixer les causes auxquelles on doit attribuer les particularités observées, en me plaçant exclusivement sur le terrain de la Physiologie.

» Mes premiers essais ont porté sur le pois et le maïs; les graines prises dans la gousse ou sur l'épi, au moment où elles sont encore laiteuses, sont réparties immédiatement, une à une, dans des tubes à essai munis de deux tampons de coton, l'un servant de support à la graine à la surface de l'eau distillée qu'ils renferment, l'autre destiné à intercepter l'accès des germes de l'air, toutes les précautions ayant été préalablement prises pour éviter la présence des microbes.

» Dans ces conditions, les graines germent après un séjour plus ou moins long à l'étuve à 30°. Le maïs donne toujours naissance à des plantules normales qui se développent vigoureusement; le pois ne fournit, le plus souvent, que des plantules chétives dont la racine, incapable de rompre les enveloppes de la graine, pousse entre le testa et les cotylédons. Un grand nombre de pois ne germent pas.

» Si, au lieu de faire germer immédiatement les graines, on les dessèche au contact de l'air, sur de l'acide sulfurique concentré, pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures à 30°, la germination s'accomplit chez le maïs comme chez les graines parfaitement mûres; les pois germent aussi en donnant des plantules normales; quelques-uns seulement ne se développent pas.

» Je donnerai ici quelques essais effectués avec le maïs :

» On détache de l'épi deux rangées longitudinales de graines; celles-ci renferment 45,6 pour 100 d'eau, du poids humide; le premier lot, constitué par une rangée, comprend 20 graines qui sont mises immédiatement à germer, après avoir été débarrassées des microbes qu'elles pouvaient porter à leur surface. Le deuxième lot a été séché sur l'acide sulfurique concentré pendant 48 heures à 30°; celui-ci comprenait dix-neuf graines.

» Les observations faites sur ces deux lots sont réunies dans le Tableau suivant qui s'explique de lui-même :

TABLEAU I.

Lot n° 1.		Lot n° 2.	
Nombre de graines germées.	Temps après lequel la germination a débuté.	Nombre de graines germées.	Temps après lequel la germination a débuté.
3	7 jours	16	1 jour 1/2
4	10	19	2
6	14		
7	17		
8	19		
11	22		
15	23		
17	24		
18	26		
19	28		
20	30		

» Un deuxième essai a été fait avec les lots suivants :

» *Premier lot.* — Une rangée longitudinale comprenant 20 graines. Humidité : 53,1 pour 100 du poids humide.

» *Deuxième lot.* — Une rangée longitudinale comprenant 20 graines. Humidité : 39,58 pour 100 du poids humide.

» *Troisième lot.* — Une rangée longitudinale comprenant 15 graines. Humidité : 37,41 pour 100 du poids humide.

» Ces trois lots provenaient du même épi ; le premier avait été réparti dans les tubes immédiatement après la cueillette ; le deuxième avait été conservé pendant 8 jours au laboratoire et avait perdu, de ce fait, une partie de son eau ; le troisième fut desséché modérément à l'étuve à 30° sur de l'acide sulfurique de faible concentration pendant 8 jours. Les résultats qu'ils ont fournis sont réunis dans le Tableau II.

TABLEAU II.

Premier lot.		Deuxième lot.		Troisième lot.	
Nombre de graines germées.	Temps après lequel la germination a débuté.	Nombre de graines germées.	Temps après lequel la germination a débuté.	Nombre de graines germées.	Temps après lequel la germination a débuté.
	jours		jours		jours
1	10	5	2	9	2
2	14	9	3	15	3
2	34	12	4		
		15	5		
		16	6		
		17	10		
		18	12		
		20	14		

» Les graines, qui germent très mal au moment où elles sont cueillies, acquièrent rapidement la faculté de germer lorsqu'on les dessèche plus ou moins rapidement. On voit également que la température de dessiccation agit, dans une certaine mesure, dans le même sens que la dessiccation; ceci résulte de l'examen des lots nos 2 et 3 du Tableau II. »

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le rôle des tourbillons dans l'érosion éolienne.* Note de M. **Jean Brunhes**, présentée par M. de Lapparent.

« J'ai montré précédemment ([1]) quel rôle doit être attribué aux tourbillons dans l'action érosive des eaux courantes. C'est encore par le moyen des mouvements tourbillonnaires que doivent être expliqués un grand nombre des faits d'érosion produits par le vent (*érosion éolienne*).

» Les mouvements tourbillonnaires du vent sont encore moins fixes et constants que ceux des eaux courantes; et leurs effets sont en général plus rares et plus souvent oblitérés. Aux points où ils rencontrent le sol et les roches, les courants atmosphériques se heurtent et se déplacent, trouvant dans ce manque de fixité et ces incessantes variations de direction et d'intensité des causes de faiblesse; d'autre part, ils ont l'avantage de rencontrer pour ainsi dire partout à leur portée, dans la plupart des régions désertiques, les instruments d'attaque dont ils ont besoin, c'est-à-dire les grains ou la poussière de sable sec; et leurs moindres petits tourbillons, quoique incessamment interrompus, peuvent en tous points se mettre instantanément à l'œuvre. Ainsi la copieuse dispersion et distribution de l'instrument nécessaire compense l'inconstance de la force qui le manie.

» En outre, il faut le remarquer, une cavité même minuscule, une fois amorcée, est une poche qui retient et garde les particules de sable; dès que le courant agissant s'évanouit ou émigre, les grains de sable cessent d'user; mais, immobiles, ils restent toujours là; et, dès qu'un nouveau courant éphémère survient, le travail reprend. Bien mieux, la cavité rigide impose souvent aux courants inconstants qui l'abordent un mouvement de giration analogue à celui des tourbillons antérieurs : *en vertu de leur propre instabilité et variabilité,* les courants qui viennent aboutir à la cavité s'adaptent vite et aisément aux conditions imposées par cet atelier en miniature. En fin de compte, la succession multipliée de petits courants, se pliant aux exigences du travail déjà effectué et coopérant ainsi à la poursuite du même travail, équivaut à l'action longtemps poursuivie d'un même courant qui serait égal et constant; et le total de ces petits effets coordonnés équivaut à un effet beaucoup plus un et beaucoup

---

([1]) Voir *Comptes rendus,* 14 février 1898, 7 août 1899, 20 mai 1902. Voir aussi : *Le travail des eaux courantes : la tactique des tourbillons* (*Mémoires de la Soc. fribourgeoise des Sc. nat., géol. et géog.*, t. II, fasc. 4, 1902, 72 p., 14 fig. et 2 cartons).

plus continu que la nature même de l'énergie éolienne n'aurait permis de le supposer.

» Ainsi s'expliquent des phénomènes d'érosion tourbillonnaire semblables à ceux que représente un échantillon de calcaire très compact et très dur, par moi recueilli dans le désert de Nubie, aux environs de la deuxième cataracte du Nil. Cette roche est traversée de part en part par des trous allongés semblables à des tuyaux d'orgue, de 12^{cm} de longueur et d'un diamètre à peu près constant variant de 17^{mm} à 20^{mm}; les parois extérieures portent des cannelures régulières qui ne sont autre chose que des trous du même ordre aux parois partiellement usées ou brisées (¹), Les uns et les autres résultent en toute évidence de la perforation exécutée par des tourbillons de l'air manœuvrant des grains de sable : toutes les parois de ces divers accidents d'érosion ont, en effet, le poli luisant qui caractérise l'usure produite par le sable sec. Ces parfaites marmites tourbillonnaires doivent être portées sans conteste au compte du vent.

» Il est assez rare, comme nous le disions au début, que les actions du vent se traduisent par des effets aussi caractérisés que ceux de l'échantillon; mais à voir de pareils spécimens de l'usure par les tourbillons éoliens, on est en droit d'invoquer leur rôle pour expliquer la plupart des grandes actions destructives produites par le vent. Comme pour les eaux courantes, les tourbillons provoquent à titre d'agents exceptionnels beaucoup de faits dont l'aspect actuel ne révèle même plus leur directe intervention. Tous les curieux phénomènes que Johannes Walther a groupés sous le nom de *Deflation*, et qu'il a décrits dans ses deux Livres, *Die Denudation in der Wüste* et *Das Gesetz der Wüstenbildung* (*Pilzfelsen*, *Säulengänge* ou *Säulengallerie*, *Steingitter*, *Verwitterungsglöchern*, etc), sont les résultats du travail du vent qui attaque les roches, soit pour les démolir, soit pour les sculpter; mais les effets énormes de ce travail ne sauraient se comprendre que par l'intervention indéfiniment renouvelée et multipliée des tourbillons. Par la même tactique tourbillonnaire, le vent détermine les phénomènes les plus considérables d'évidement et de creusement : ainsi doit être expliqué par exemple, de la manière la plus simple et la plus naturelle, le fait qui était signalé ici même il y a 13 ans par le géologue Contejean, je veux dire : ce « singulier tunnel », voisin de l'ancienne Corinthe, et creusé dans le grès

(¹) Des photographies de cet échantillon seront publiées prochainement dans les *Acta* de la *Pontificia Accademia dei Nuovi Lincei*.

au-dessous d'une couche de calcaire très dur, par les souffles répétés et coutumiers du vent du Nord (¹). »

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur le courant et le littoral des Landes.* Note de M. L.-A. **Fabre**, présentée par M. de Lapparent.

« Un courant marin, constant et collé à la côte, longe du nord au sud le littoral landais. On l'attribue à une composante, vers le sud, du courant superficiel du nord-ouest qui, sous l'action des vents dominants, porte à la côte : j'attribue sa permanence à une autre cause.

» L'onde des marées atteint simultanément notre littoral océanique, du Socoa à Audierne. Mais, tandis que les variations d'amplitude de la pleine mer sont sensiblement les mêmes au nord et au centre (Lorient : $4^{m},5$, Royan : $4^{m},7$), elles atteignent leur minimum au sud, vers Bayonne ($2^{m},8$).

» La ligne cotidale dessine donc, de Cordouan au fond du golfe, et à l'instant de la pleine mer, une pente sensible qui explique la constance et l'intensité du courant observées depuis longtemps pendant le jusant. Aujourd'hui, les sables qu'entraîne ce courant s'alignent en flèches, obstruant les passes et boucaux du littoral. Une fois atterris, ils sont chassés vers l'est par les vents du large qui les dressent en dunes.

» Lors du Pliocène, les torrents fluvio-glaciaires pyrénéens, issus du Plateau de Ger, évacuaient directement dans l'Océan, par une suite d'estuaires dont certains étangs côtiers sont les restes, leurs sables argilo-caillouteux étalés sur un substratum d'*argiles bigarrées* et de *sables fauves* helvétiens. On trouve le cailloutis du *Deckenschotter* à la base du sable des Landes, sur le plafond de divers étangs côtiers, dans tous les sondages de la région. Les galets sont mélangés aux sables de plage sur tout le littoral, à l'ouest duquel les cartes lithologiques sous-marines mentionnent d'importants gisements caillouteux. Les dragages ont fait retrouver des cailloux pyrénéens très au large du golfe sur la plate-forme précontinentale.

» Le phénomène du déplacement des thalwegs vers l'est et celui des captures, étudiés en haute Gascogne, expliquent la formation de la Penéplaine landaise : les buttes d'*argiles bigarrées,* qui surgissent ça et là au milieu des sables pléistocènes, sont les *témoins* de cette abrasion. La capture des réseaux fluvio-glaciaires de Ger et d'Orignac par le Gave de Pau isola la Penéplaine de toute attache hydrographique pyrénéenne au fur et à mesure qu'elle s'alluvionnait par le retour éolien des sables littoraux et que se constituait son réseau hydrographique *conséquent* (²).

» Parallèlement à l'érosion continentale, et sous l'influence combinée de

(¹) *Érosions éoliennes* (*Comptes rendus,* t. CVIII, 1889, p. 1208-1209).

(²) L.-A. Fabre, *L'Adour et le Plateau landais* (*Bull. de Géographie histor. et descript.,* n° 2, 1901).

l'érosion marine et du courant des Landes, les indentations du rivage pliocène tendaient à s'aligner; les sables y édifiaient une première formation de dunes dites *anciennes*, orientées suivant les sinuosités de la côte primitive.

» Peu à peu, les progrès de l'alignement et la réduction des apports arénacés girondins, consécutive à l'atténuation des pluies pléistocènes et à l'action de la végétation continentale, ralentirent les ensablements et permirent la fixation spontanée des dunes *anciennes* par le boisement.

» Dans la suite, après le peuplement du bassin, la dénudation culturale ouvrit une ère nouvelle de charriages arénacés, d'ensablements littoraux. Les dunes *modernes* s'édifièrent du nord au sud le long de la côte désormais rectiligne sur près de 250^{km}.

» Cet alignement se maintient tel aujourd'hui par deux causes essentielles : le courant *permanent* du littoral des Landes et l'évacuation solide *croissante* de la Gironde.

» Le triage des troubles du fleuve et leur orientation par les courants littoraux, qui en atterrissent une grande partie, s'opère sur les hauts fonds voisins de l'estuaire. Au nord, les vases *légères*, dites *Terre de Bri*, vont aligner l'ancien persiliage des côtes saintongeoise et poitevine. La masse des sables *lourds* dirigée au sud, vers les Landes, prolonge les flèches et exhausse les fonds précontinentaux; les travaux de défense et de boisement littoraux ne permettent plus à ceux qui s'atterrissent de cheminer vers l'est (1).

» Le littoral d'Aquitaine perd actuellement moins par l'érosion marine qu'il ne gagne par le fait des progrès de l'érosion continentale. »

GÉOLOGIE. — *Sur l'origine de la coupure transversale de la Kosva (Oural du Nord)*. Note de M. **Louis Duparc**, présentée par M. Michel Lévy.

« La Kosva, en amont du village de Verkh-Kosva, coule sur une longueur de plusieurs kilomètres dans une vallée transversale, profondément encaissée, plus ou moins analogue à une cluse du Jura, mais beaucoup plus étendue. La rivière, si calme d'habitude, présente à cet endroit des rapides appelés, par les gens du pays, *touloum*, qui sont disposés selon deux barres distinctes, distantes l'une de l'autre de 3^{km} à 4^{km} environ. Le cours de la rivière, entre ces deux lignes de rapides, est relativement peu

(1) L.-A. Fabre, *La magnétite pyrénéenne dans les sables gascons* (*Bull. de Géographie hist. et descript.*, n° 1, 1902).

accidenté. Cette coupure transversale de la Kosva est entièrement comprise dans la grande zone des quartzites et conglomérats qui, sur la Carte géologique de Russie (feuille Solikamsk-Tscherdyn) a été séparée des formations du dévonien inférieur. D'après Krotow, cette zone forme une grande voûte unique, dont le cœur est constitué par des quartzites compactes et des conglomérats siliceux, et les flancs par des variétés schisteuses représentées par des quartzites schisteuses et micacées, voire même des schistes chloriteux ou séricitiques d'origine détritique.

» Les travaux que je poursuis depuis 3 années sur le bassin supérieur de la Kosva ont démontré que cette zone des quartzites et conglomérats était plus compliquée que je ne l'avais supposé tout d'abord, et forme, en réalité, plusieurs anticlinaux distincts, qui sont généralement déjetés vers l'Ouest, présentent une grande régularité et se poursuivent souvent sur une assez grande longueur.

» Les anticlinaux sont généralement formés par les quartzites et par les conglomérats compacts, les synclinaux par les horizons schisteux représentés par des quartzites micacées et chloriteuses, des schistes détritiques, voire même des schistes argileux noirâtres, qui ne se distinguent en rien de ceux du Dévonien inférieur. Sur la rive droite de la Kosva, les quartzites et les conglomérats forment deux anticlinaux distincts, celui de l'Ostry vers l'Ouest et celui du Tscherdynsky vers l'Est; ce dernier se complique d'un petit repli secondaire qui, vers le Nord, prend une importance plus grande et forme la montagne du Soukhoï qui paraît terminer ladite zone de ce côté. Ces deux anticlinaux se retrouvent sur la rive gauche de la Kosva avec des caractères identiques. L'Ostry se continue par l'anticlinal du Dikar, et le Tscherdynsky par celui du Sloudky; le synclinal, assez resserré entre l'Ostry et le Dikar, s'élargit considérablement sur la rive gauche de la Kosva, il est occupé par les formations schisteuses du niveau supérieur aux quartzites et conglomérats, lesquels forment le cœur des anticlinaux. Les deux lignes de rapides indiquées, formées par des bancs disloqués de quartzites et conglomérats, s'alignent selon les axes des deux anticlinaux, la région du cours de la Kosva, comprise entre ces deux lignes, y est peu accidentée et coïncide avec celle du développement du synclinal dont les formations érodées par la rivière sont moins résistantes. L'étude de ces plis montre clairement que leurs axes s'abaissent rapidement aux approches de la Kosva. En effet, sur les éperons rocheux qui terminent l'Ostry et le Dikar vers le Sud et vers le Nord, on voit que les plis plongent en profondeur de part et d'autre de la Kosva. Cette disposition explique pourquoi cette rivière, dont le niveau en cet endroit est à peu près de 700^{m} au-dessous du sommet du Tscherdinsky, n'érode cependant pas des formations inférieures à celles qui forment les anticlinaux de l'Ostry et du Tscherdinsky.

» Il résulte de ces observations que la coupure transversale de la Kosva n'est autre chose qu'un ancien synclinal plus ou moins orthogonal

sur la direction des plis. Ce phénomène est analogue à celui qui a été observé dans certaines vallées alpines (vallées de l'Arve, du Borne, etc.) et il n'est pas impossible que les coupures transversales analogues, rencontrées sur d'autres cours d'eau de l'Oural, aient une même origine. »

GÉOLOGIE. — *Sur des gîtes de phosphate de chaux de la Craie à Bélemnites, formés avant le soulèvement du Bray.* Note de M. N. DE MERCEY, présentée par M. Michel Lévy.

« Des gîtes de phosphate de chaux, qui viennent d'être reconnus dans la Craie à Bélemnites, sur le bord même de la grande faille du Bray, à la hauteur d'Hanvoile, près de Songeons (Oise), fournissent une preuve évidente du dépôt de cette craie sur le Bray à une époque antérieure à son soulèvement.

» Déjà M. de Lapparent [1] avait admis avec moi que la limite actuelle de la Craie à Bélemnites, prolongée du Vexin jusqu'aux environs de Péronne, résultait évidemment de l'ablation d'un dépôt qui s'étendait plus loin vers l'Ouest. La Craie à Bélemnites n'avait offert un aspect littoral que sur trois points situés très en dehors de cette limite, à Hardivillers, près de Breteuil; à Beauval, près de Doullens et à Dreuil-Hamel, près d'Abbeville où j'avais découvert des gisements du même étage dans lesquels la craie était grise, grenue, et n'avait plus les caractères typiques d'un dépôt de haute mer. Il était impossible de dire si des dépôts de ce genre s'étaient également formés en Normandie d'où l'érosion les aurait fait ensuite disparaître.

» Cette craie grise, indépendamment de ses caractères littoraux, possédait, comme je l'avais indiqué, une teneur en phosphate de chaux susceptible d'amener son exploitation comme matière d'engrais.

» On sait quelle a été, depuis une quinzaine d'années, l'importance des recherches visant en Picardie la découverte de cette craie phosphatée et des sables riches qui en dérivent.

» Il semblait possible d'établir, au moyen de ces découvertes, deux lignes de rivages de la mer de la Craie à Bélemnites.

» La *première,* bien jalonnée sur une longueur de 168^{km}, du Nord-Ouest au Sud-Est, par de nombreuses exploitations, partait du nord d'Auxy-Château pour passer notamment par les gîtes de Beauval, Ribemont-sur-l'Ancre, Éclusier-Vaux, Hardécourt, Templeux-la-Fosse, Hargicourt, Étaves, Ribemont-sur-l'Oise, etc., pour aboutir à Villers-devant-le-Thour, au nord d'Asfeld, aux confins de la Champagne.

» La *seconde ligne,* formant le littoral sud-ouest de cette mer de la Craie à Bélemnites sur une longueur de 75^{km}, n'était déterminée que d'une façon incomplète;

---

(1) *Le Pays de Bray*, 1879, p. 152.

car, partant de Crécy-en-Ponthieu et Marcheville pour passer par Gorenflos et le groupe des gîtes de Sorel, Wanel, Hallencourt et Dreuil-Hamel, sa trace, après une lacune de 40^{km}, disparaissait complètement au delà des gîtes d'Hardivillers.

» Les gisements, qui viennent d'être reconnus à Hanvoile et aux environs, constituent donc, à une distance de 27^{km}, au sud-ouest du dernier gisement connu, un nouveau jalon qui, en raison de son emplacement sur le bord même du Bray, vient confirmer les prévisions géologiques antérieurement formulées.

» Il a, de plus, l'avantage, tout en conduisant à compléter les recherches dans cette partie de la Picardie, d'ouvrir, au delà du Bray, un nouveau champ d'explorations pénétrant en Normandie.

» Et même il ne semble pas impossible d'espérer que le contour de ce littoral ne puisse être poursuivi, un jour, à travers la Champagne, pour venir rejoindre Asfeld, en fermant le tracé de ce golfe de la Craie à Bélemnites.

» Il est donc bien démontré que le Bray a été recouvert par la mer de la Craie à Bélemnites, tout au moins dans sa partie orientale. Il n'est pas possible de dire s'il existait déjà un dôme; mais, ce qui est certain, c'est que l'épaisseur des couches de Craie à *Micraster Cor-anguinum* et à *Micraster Cor-testudinarium* est très faible.

» C'est au voisinage des affleurements de la Craie à *Micraster breviporus* qu'ont été effectuées des recherches ayant fait reconnaître divers gîtes composés de craie et de sables phosphatés tout à fait analogues à ceux antérieurement connus. »

HYDROLOGIE. — *Sur l'origine des lapiaz et leur relation avec les abîmes et l'hydrologie souterraine des calcaires.* Note de M. E.-A. MARTEL, présentée par M. Albert Gaudry.

« Les lapiaz, rascles, karren, schratten, etc., des calcaires, que l'on rencontre aussi dans les schistes, le gypse, le grès (DE MARTONNE, *Comptes rendus Soc. géologique*, 23 janvier 1899) et le granite (chérats du mont Pilat) sont généralement attribués à l'action chimique ou corrosion des pluies et neiges, chargées d'acide carbonique (V. Heim, Tietze, Neumayr, Becker, Ratzel, Van den Broeck, Bougert, Chaix, Eckert, Duparc, etc.).

» Sans nier l'importance du facteur chimique, je pense, après avoir, depuis 1882, examiné les principaux lapiaz des Alpes et de la France, qu'ils ne doivent pas leur origine entièrement à la corrosion, mais que le rôle *mécanique* de l'eau *courante*, même contemporaine, est très influent.

» En effet, on n'a jusqu'ici étudié les lapiaz que dans les régions alpestres élevées.

» Or, il en existe de véritables dans des plaines, plateaux et fonds de vallées de faible altitude.

» Comme *lapiaz de rivières, ou des fonds de vallées,* il faut citer ceux du pont des Oules près Bellegarde (Ain), de la sortie des gorges du Fier (Haute-Savoie), des gorges de l'Ardèche près Saint-Marcel (Ardèche), des cataractes du Sautadet près Bagnols (Gard) (voir F. Mazauric, *Spelunca,* 1900, p. 31), de Bétharram et d'Orthez (Basses-Pyrénées), etc., qui montrent clairement comment la Valserine, le Fier, l'Ardèche, la Cèze, le gave de Pau sont, de nos jours encore, activement occupés à creuser *mécaniquement,* dans les calcaires du crétacé inférieur, les détails de ciselure des karren alpestres, avec des *gouffres* plus ou moins remplis d'eau, atteignant jusqu'à 30^m et 40^m de profondeur. Dans le granit, M. J. Brunhes a trouvé des manifestations analogues, à la première cataracte du Nil, à Assouan (voir *Comptes rendus,* 7 avril 1899, et *Société fribourgeoise des Sciences naturelles,* t. II, 4e série, 1902).

» La mer, elle-même, a *érodé* des reliefs lapiazés dans les schistes ardoisiers de Kilkee (Irlande); les porphyres de l'Estérel (Var); les schistes de Saint-Jean-de-Luz (Basses-Pyrénées); les calcaires miocènes de la côte sud-est de l'île Majorque (Baléares), etc., etc. Enfin les rascles d'*érosion* abondent dans toutes les rivières souterraines.

» On ne peut donc pas soutenir que la force *vive* et le frottement des eaux courantes et des matériaux qu'elles entraînent soient moins destructifs que l'usure lente produite par la morsure des pluies et des ruissellements acidulés.

» D'ailleurs, les trois grands chaos rocheux de Mourèze (Hérault) (altitude 200^m), du bois de Païolive (Ardèche) (altitude 200^m), de Montpellier-le-Vieux (Aveyron) (altitude 750^m), sont aussi d'immenses lapiaz exagérément développés.

» Les dolomies jurassiques y ont été *rasclées* de 30^m à 100^m de profondeur par les rivières, jadis beaucoup plus puissantes, de la Dourbie (Mourèze) et du Chassezac (Païolive) et par le grand courant, sans doute tertiaire qui a jadis traversé le Causse Noir et affouillé Montpellier-le-Vieux.

» Similairement j'ai constaté que les classiques *lapiaz de sommets* du Parmelan et du désert de Platé (Haute-Savoie), des Silbern et Karren Alp (Glärnisch, Suisse), du Steinernes Meer et du Dachstein (Autriche), représentent *topographiquement des portions nettement dessinées d'anciens thalwegs desséchés,* avec une pente souvent très accentuée vers des vallées actuelles plus profondes.

» Les mouvements tectoniques tertiaires et même pléistocènes qui ont provoqué la surrection des Alpes et, selon les théories de MM. Marcel

Bertrand, Schardt, Lugeon, les plissements et le charriage des Préalpes calcaires, permettent de comprendre comment ces tronçons de thalwegs se trouvent maintenant suspendus sur leur socle à plusieurs centaines de mètres en l'air, tandis que leurs portions disparues ont été détruites par les effets des dislocations ou par des dénudations postérieures.

» Au Parmelan même il y a eu double intersection de la vallée primitive, à 1000^m environ plus haut que les torrents actuels de la Fillière au nord et du Fier, au sud, et ce lapiaz occupe aujourd'hui un large berceau ou gouttière fortement penché vers le nord et représentant la partie médiane du thalweg, où de puissants courants ont dû circuler avant la présente période géologique.

» Au surplus, j'ai, *sans exception aucune,* trouvé, parmi tous les lapiaz suivants, ces puits naturels et points d'absorption des eaux superficielles, qui ont progressivement, et dans toutes les formations calcaires, substitué une circulation souterraine au primitif ruissellement extérieur, et créé les résurgences, dites à tort *fontaines vauclusiennes*, savoir :

» Lapiaz de la forêt des Arbailles (Basses-Pyrénées), avec les *lesias* (gouffres) d'Ahusquy, etc., et les sources de la Bidouse, d'Aussurucq, etc. ; rascles des Gras, avec les *avens,* goules et sources de l'Ardèche, de la Braunhie (Lot) avec les *igues* du Causse de Gramat, et les sources de l'Ouysse ; du Ventoux avec les avens et la fontaine de Vaucluse ; du Dévoluy (atrophiés par les glaciations quaternaires) avec les chouruns et la fontaine des Gillardes, etc. ; de Fondurle, de Lente, de Vassieux, etc. (Drôme), avec les *scialets* et sources du Vercors ; lapiaz du Parmelan, avec leurs puits à neige qui refroidissent les sources tout autour de la base du massif ; du désert de Platé, avec les gouffres des Verts, etc., et les sources de Magland ; *burrens* de Galway avec leurs *sluggas* et *turloughs* (Irlande) ; rascles de l'île Majorque (Baléares) à Porto-Cristo (Miocène) avec la Cueva del' Drach et à Valldemosa (Jurassique) avec de profonds abîmes inexplorés et la Fuente de la Cova, etc. ; Montpellier-le-Vieux et Païolive aussi sont percés d'avens et distillent des sources, et je viens d'établir l'étroit rapport entre les karren fissurés des Glärnisch (*Voir* Heim, *Ann. Club alpin suisse,* 1877-1878, p. 421, et *Atlas Siegfried*, f. 399 et 400) et l'alimentation de la source du Höll-Loch ou schleichende Brunnen (*Comptes rendus*, 4 août 1902) ; déjà Simony avait reconnu que le massif du Dachstein a des glaciers (Schladming et Karls-Eisfeld) sans émissaire aérien, et toute une circulation souterraine (caverne de Koppenbrüll) (voir *Dachstein-Gebiet*, Vienne, 1891).

» Il est indubitable que l'on constatera les mêmes faits aux karren de l'Ifen (Bavière) (*voir* Eckert, *Peterm's Mittheil.*, 1898, et *Der Gottesacker-Plateau,* Innsbruck, 1902), et du Steinernes Meer (*voir* H. Crammer, *Peterm's Mittheil.*, 1897, p. 42 ; et 1902, p. 9).

» Cette relation *absolue et générale* entre les abîmes ou points d'absorption du calcaire et les lapiaz est donc une véritable loi géologique et hydrologique. Elle ne semble pas avoir encore été formulée et, en tous cas, elle

justifierait à elle seule la nouvelle explication que je propose pour la formation *originaire* sinon de tous, du moins d'une grande partie des lapiaz ou karren, tant de rivières que de sommets ; sous cette réserve d'ailleurs *qu'actuellement* ce n'est plus guère que l'action *chimique* des eaux météoriques (pluies et neiges acidulées) qui trouve à s'exercer, avec un *facies* différent et sur une échelle bien plus faible, parmi les lapiaz de sommets. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des agents de catalyse sur le fonctionnement de l'organisme : spermine, cérébrine et chloradrénal.* Note de M. **Alexandre de Poehl**, présentée par M. A. Gautier.

« D'après Ostwald les agents catalytiques n'influent que sur la durée des processus chimiques, non sur leur nature. Il propose de nommer les corps qui les accélèrent *catalyseurs positifs* et les corps qui les retardent *catalyseurs négatifs*.

» Les catalyseurs d'oxydation dans l'organisme sont les oxydases. Parmi elles, la *spermine* ($C^5H^{14}Az^2$, d'après mes recherches), produit de désintégration des leucocytes, joue le principal rôle.

» J'ai démontré son influence sur les processus d'oxydation par diverses expériences de laboratoire : transformation du magnésium en magnésie, des aldéhydes benzoïque et salicylique en acides correspondants, etc.

» Physiologiquement, cette influence a été établie par le Prince Tarkhanoff, les professeurs Senator, Lœwy, Richter, etc., sur des animaux dont l'énergie d'oxydation était abaissée par section de la moelle, infections, intoxications avec le chloroforme, l'oxyde de carbone, le gaz d'éclairage, le cyanure de potassium, etc. Ces poisons plasmatiques retardent les oxydations; ils agissent comme catalyseurs négatifs. Leur effet nuisible est neutralisé par l'influence des catalyseurs positifs, la *spermine* en particulier.

» Dans les cas d'intoxications, par suite d'abaissement de la respiration tissulaire, dans la neurasthénie, le tabes, etc., la spermine possède aussi une action très favorable.

» D'ailleurs, son influence sur le coefficient d'oxydation azotée qu'elle élève a été démontrée par de nombreuses analyses d'urine.

» La *spermine* est bien un catalyseur, car déjà une quantité de 0g,00026 par kilogramme de poids corporel posséde un effet thérapeutique très net.

» Dans la respiration tissulaire, en même temps que la *spermine,* intervient une autre série de ferments constituée par le groupe des leucomaïnes du tissu nerveux. Je lui ai donné le nom de *cérébrine* par suite de la terminologie que j'ai adoptée.

» La *cérébrine* paraît agir sur l'excrétion des produits de déchets par hydrolyse.

» En effet, l'excrétion des déchets du tissu nerveux, que je mesure avec Zuelzer par

lerapport de l'azote total à l'acide phosphorique, ne dépend pas seulement de l'énergie des processus d'oxydation. Dans certains cas de neurasthénie, d'alcoolisme, certaines phases de l'épilepsie, il se produit une rétention des leucomaïnes, sans que les processus d'oxydation aient sensiblement diminué.

» La *cérébrine,* donnée par voie buccale ou sous-cutanée, favorise l'excrétion des leucomaïnes et augmente le rapport de Zuelzer.

» Krainsky, Stange, Lion, Pantschenko, Tshetshott ont observé cliniquement les effets favorables de la cérébrine dans l'alcoolisme, la neurasthénie, certaines épilepsies, etc.

» Les observations de Babès, Constantin-Paul, Dufournier, Hammond, Robertson, Romanoff et d'autres, montrent les résultats favorables obtenus en employant opothérapiquement la substance cérébrale dans les maladies nerveuses.

» On peut en dire autant des effets de destruction du poison tétanique qu'ont observé Wassermann et Takaki.

» Depuis 1895, je donne à l'ensemble des agents actifs extraits d'un organe le nom de cet organe suivi du suffixe *ine.* J'ai isolé des capsules surrénales la *suprarénaline,* qui contient, outre l'*adrénaline,* les autres leucomaïnes de la glande surrénale. L'adrénaline ne contenant pas l'ensemble des bases actives de la glande et étant insoluble, je propose le nom de *chloradrénal* à ce principe uni à l'acide chlorhydrique.

» L'*adrénaline* ($C^{10}H^{15}AzO^{4}$) de Takamine, produite en 1901, est la base du *chloradrénal* ($C^{10}H^{15}AzO^{4}HCl$) que j'ai isolé et obtenu très pur.

» D'après mes recherches, le *chloradrénal* est un catalyseur de réduction par excellence. Il *accélère les processus de réduction, même à la dilution de un millionième.* Cet effet peut se constater *in vitro* sur les sels ferriques, ceux d'or, d'argent, l'acide iodique étendu, etc., qui sont tous réduits.

» On sait que l'influence du *chloradrénal* sur la vasoconstriction est très considérable : elle se fait sentir même en employant des solutions à $\frac{1}{20000}$.

» L'action toxique du *chloradrénal* est une conséquence de ses propriétés réductives. Chez le lapin, 6^{mg} par voie sous-cutanée produisent une forte glycosurie (2 pour 100) avec un grand abaissement du coefficient d'oxydation azotée. Le professeur Prince Tarkhanoff a constaté qu'une dose de $0^{g},02$ à $0^{g},04$ de *chloradrénal* par voie sous-cutanée provoque la mort du lapin en 20 ou 30 minutes par asphyxie et avec un rapide abaissement de température. Tous ces faits montrent que le chloradrénal est bien un catalyseur de réduction. Ce qui le montre encore, c'est que la *spermine,* catalyseur d'oxydation, en détruit les effets : on peut prolonger la vie des animaux intoxiqués par le *chloradrénal* en leur injectant la spermine par voie sous-cutanée (Prince Tarkhanoff).

» Dans l'organisme il existe des régulateurs des réactions catalytiques; c'est ainsi que les processus d'oxydation de la *spermine* se trouvent en relation avec l'alcalinité du sang. Dans tous les états de fatigue il se fait une accumulation de produits organiques acides, tels que l'acide lactique, qui diminuent l'alcalinité du sang et en même temps, comme je l'ai démontré, les effets catalytiques d'oxydation de la *spermine.* Mais l'alcalinité du sang ne peut jamais dépasser une certaine limite, car, par suite de l'oxydation des acides organiques, la pression de l'acide carbonique dans les tissus se trouve augmentée et l'alcalinité s'abaisse, ce qui constitue un des mécanismes de régularisation des processus d'oxydation.

» Je pense que l'influence téléologique du *chloradrénal* se manifeste dans la vie cellulaire surtout par son action dans le noyau. Les remarquables travaux du professeur Armand Gautier ayant montré que les phénomènes de réduction se passent sans cesse dans le noyau et dans les parties profondes du protoplasme, j'ai cherché le *chloradrénal* non seulement dans les glandes surrénales, mais aussi dans les autres organes, et j'y ai trouvé des substances réductrices qui en sont très voisines. Presque identiques au *chloradrénal,* ces substances sont évidemment les catalyseurs de réduction.

» Les capsules surrénales sont-elles chargées d'accumuler seulement le *chloradrénal* formé ailleurs, comme le veut Battelli? C'est là un point sur lequel mes travaux ne me permettent pas encore de me prononcer.

» Je pense que la plupart des *toxines* sont des catalyseurs négatifs des processus d'oxydation. La cérébrine et la spermine combattent utilement leurs effets. »

MÉDECINE. — *Les maladies de la déminéralisation organique. Anémie plasmatique.* Note de M. **Albert Robin**, présentée par M. Arm. Gautier.

« Il existe un groupe d'états morbides qui reconnaissent comme l'une de leurs conditions, sinon de leurs causes, soit une déminéralisation de l'organisme, soit une inaptitude des plasmes et des tissus à fixer les principes inorganiques de l'alimentation.

» Parmi ces maladies, mes recherches permettent d'individualiser déjà les types suivants comme premiers termes de la série :

» *a.* La phtisie pulmonaire;

» *b.* Le phosphorisme;

» *c.* Une variété particulière d'hémoglobinurie;

» *d.* Diverses albuminuries qui, d'abord fonctionnelles, peuvent aboutir à la maladie de Bright, comme les albuminuries phosphaturiques et les albuminuries dyspeptiques;

» *e.* Un groupe important d'anémies, parmi lesquelles certaines présentent toutes les allures cliniques de la chlorose.

» La *chlorose* n'est pas une entité morbide, mais bien un ensemble symptomatique qui relève de conditions morbides fort dissemblables réclamant des traitements différents, puisque ce qu'il faut traiter, ce n'est pas l'expression symptomatique dénommée *chlorose* ou *anémie,* mais bien les procédés morbides qui aboutissent à cette expression.

» La déminéralisation organique est l'un de ces procédés. Les chloroses et les anémies qui en relèvent offrent certaines particularités cliniques qui permettent de les soupçonner et sur lesquelles je reviendrai plus tard. Mais, pour les reconnaître à coup sûr, il faut pratiquer l'analyse comparative de l'urine et du sang. La déminéralisation est prouvée par l'augmentation du résidu minéral de l'urine et du coefficient

de déminéralisation et par la diminution corrélative de la minéralisation du sang.

» C'est ainsi que, d'une part, le coefficient de déminéralisation urinaire s'élève à 48 pour 100, au lieu de 30 pour 100, avec 0g,414 de résidu inorganique par kilogramme de poids et par 24 heures, au lieu de 0g,270, tandis que, d'autre part, le résidu inorganique du sang s'abaisse à 5g,6 au lieu de la normale de 9g.

» L'analyse démontre que cette déminéralisation porte sur le plasma sanguin dont l'équilibre salin est ainsi rompu, ce qui comporte, comme résultante immédiate, ou une altération des globules rouges, ou un retard dans leur renouvellement, ou une diminution de leur activité. De fait, dans le cas qui m'a servi de type, le nombre des globules rouges est tombé à 2329000, avec une valeur globulaire de 0,72, la normale étant l'unité.

» Cette variété d'anémie mérite donc le nom d'*anémie plasmatique*.

» Pour la traiter et la guérir d'une façon pour ainsi dire mathématique, il faut reconstituer l'équilibre salin du plasma sanguin. On y arrive assez rapidement par l'emploi d'une association de sels minéraux à divers principes organiques dont l'ensemble représente une sorte de *thériaque minérale*.

» Cette reconstitution minérale du plasma sanguin demande de 15 à 50 jours, suivant les cas. Elle se traduit par une augmentation de la minéralisation du sang et par une diminution du résidu inorganique de l'urine, malgré l'ingestion journalière des sels minéraux médicamenteux.

» Après traitement, le résidu inorganique de l'urine s'abaisse à 0g, 361 par 24 heures et par kilogramme de poids; le coefficient de déminéralisation urinaire tombe à 35,97 et les matières inorganiques du sang reviennent à la normale avec le chiffre de 8g,85.

» En même temps, la densité du sang monte de 1045 à 1050 et ses matières organiques passent de 191g,6 à 204g par litre.

» Quand l'équilibre salin du plasma sanguin est rétabli, il convient, dans une seconde étape thérapeutique, d'instituer la médication ferrugineuse, qui agit alors avec une surprenante rapidité sur les signes extérieurs de la chlorose. Mais on peut éviter aussi ce second traitement en associant directement, et dès l'abord, les ferrugineux à la médication saline.

» Le diagnostic et le traitement de l'anémie plasmatique fournissent une preuve de la certitude qu'acquiert la thérapeutique quand elle est fondée sur les procédés exacts de la Chimie pathologique. »

M. **P. de Viviès** adresse une Note ayant pour titre : « Théorème du point symétrique et quelques-unes de ses conséquences ».

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

M. B.